

А. Ю. ГЛАУБЕРМАН

КВАНТОВА МЕХАНІКА

Навчальний посібник
для фізико-математичних факультетів університетів

2-ге видання

Одеса
«Астропрінт»
2017

*До 100-річчя з дня народження професора
Аббі Юхимовича Глаубермана*



УДК 530.1
Г52

Друкується за виданням:
Глауберман А. Ю. Квантова механіка.
[Львів]: Видавництво Львівського університету, 1962.

Відповідальний редактор **В. М. Адамян**

Глауберман А. Ю.
Г52 Квантова механіка : навчальний посібник для фізико-математичних факультетів університетів / А. Ю. Глауберман ; відп. ред. В. М. Адамян. — 2-ге вид. — Одеса : Астропрінт, 2017. — 528 с.

ISBN 978-966-927-305-5

Книга присвячена систематичному викладу основ квантової механіки і є учебним посібником для студентів фізичних та фізико-математичних факультетів університетів. Вона може бути корисною і для більш широкого кола читачів.

При розгляді як загальних, так і спеціальних фізичних проблем значна увага приділяється математичному апарату теорії, що дає змогу читачеві оволодіти цим апаратом.

В книзі спеціально розширені розділи, в яких розглядаються питання квантової теорії кристалів та методи теорії атомних зіткнень.

УДК 530.1

ISBN 978-966-927-305-5

© Глауберман А. Ю., 1962

ПЕРЕДМОВА

Перевидання навчального посібника «Квантова механіка» професора Абби Юхимовича Глаубермана, присвячене 100-річчю від дня його народження, є знаменою і знаковою подією. Фізична громадськість засвідчує таким способом свою повагу і пам'ять про видатного вченого і педагога. У спогадах колишніх студентів фізичного факультету Львівського державного (тепер національного) університету імені Івана Франка А.Ю. Глауберман постає, перш за все, як прекрасний лектор, який вмів прищепити любов до знань, захоплення фізику і глибинами її проблем. Найближчим учням, які завдячують йому успішний старт у науці, він зумів передати свій особливий науковий стиль, який ґрунтуються на глибокому проникненні у фізичну суть досліджуваних проблем та чіткому розумінні поставлених завдань. Лекції з курсу квантової механіки, який А.Ю. Глауберман читав на фізичному факультеті ЛНУ у 1950-60 роках, вирізнялися творчою атмосферою, часто приймали характер дискусії. Абба Юхимович радо відповідав на запитання аудиторії під час лекцій і завжди знаходив час для додаткових консультацій. На основі цього курсу і був підготований ним навчальний посібник з квантової механіки, який вийшов з друку в 1962 році у видавництві Львівського університету.

Час перебування у Львові, у стінах Львівського університету, був для А.Ю. Глаубермана надзвичайно плідним як у науковій, так і у педагогічній і науково-організаційній діяльності. Свій творчий шлях він тут розпочав у 1948 році, приїхавши після захисту кандидатської дисертації, яку він виконав у Ленінграді під керівництвом Я.І. Френкеля, видатного фізика, вплив якого сформував у значній мірі науковий стиль Абби Юхимовича. В 1948-58 рр. він старший викладач та доцент кафедри теоретичної фізики. Після захисту в 1957 році докторської дисертації працює з 1958 року професором цієї кафедри. Поряд з цим, після розділення у 1953 році фізико-математичного факультету Львівського університету на механіко-математичний і фізичний, Абба Юхимович був першим деканом фізичного факультету (до 1957 року). А.Ю. Глауберман ініціює у ці роки розширення досліджень в галузі фізики твердого тіла та фізики напівпровідників. У 1958 році він очолює новостворену кафедру фізики твердого тіла, а після виділення з неї у 1963 році кафедри рентгенометалофізики та поділу у 1964 році на дві – фізики напівпровідників та теорії твердого тіла – залишається завідувачем останньої до 1966 року, до свого переїзду в Одесу.

Коло наукових інтересів А.Ю. Глаубермана різноманітне і широке. Основні роботи у Львівському університеті були ним виконані в області статистичної теорії систем взаємодіючих частинок та квантової теорії твердого тіла. Теоретичні дослідження концентрованих розчинів сильних електролітів, розпочаті разом з І.Р.Юхновським, знайшли свій розвиток у роботах Ігоря Рафаїловича та його учнів і переросли в подальшому в один із основних наукових напрямків Львівської школи з статистичної фізики, створеної І.Р.Юхновським. Разом з В.В.Владіміровим та І.В.Стасюком була розвинута оригінальна теорія елементарних збуджень (екситонів, магнонів) у неметалевих кристалах та досліджено їх прояви у низці ефектів, що виникають під впливом короткосяжких кореляцій; методика операторів вузлових збуджень, на якій ґрунтуються ця теорія, стала прообразом розробленого

пізніше в роботах Дж.Хаббарда формалізму Х- операторів, широко відомого в теорії сильноскорельзованих електронних систем. Варто відзначити роботи, присвячені теоретичному опису близького порядку у простих рідинах; отримані результати знайшли безпосереднє застосування у рентгенографії рідких металів. Розглядалися проблеми фізики поверхневих та контактних явищ, ефекти у діелектриках та напівпровідниках, зумовлені впливом зовнішніх полів. Перебуваючи у Львівському університеті, А.Ю. Глауберман приділяв, разом з тим, значну увагу розвитку досліджень, спрямованих безпосередньо на проблеми виробництва. За його сприянням та участю у 1950-х роках розпочато виконання господоговірних робіт, спрямованих на вирощування та дослідження сцинтиляційних та напівпровідникових кристалів, розвиток (разом з І.І.Тальянським) теорії нейтронного каротажу. Заслуговують окремої уваги праці А.Ю. Глаубермана, присвячені фізиці Х-центрів (субколоїдних утворень, названих квазиметалевими центрами (КМЦ)) у лужногалоїдних кристалах; разом з М.О.Цалем ним запропоновано модель таких центрів. Основні праці з фізики КМЦ були виконані А.Ю. Глауберманом у НДІ фізики Одеського університету, де він працював директором з 1966 року після переїзду зі Львова. Теорія КМЦ була спрямована на пояснення структури прихованого зображення, яке виникає при фотографічному процесі.

У творчому доробку А.Ю. Глаубермана протягом 18-річного львівського періоду його діяльності є, крім «Квантової механіки», ще декілька навчальних посібників, зокрема: «Лекції з теоретичної механіки» (Львів, 1959) та «Лекції з теоретичної фізики». Теоретична механіка (Львів, 1960) – разом з М.Т. Сеньківим, а також «Фізика діелектриків. ч.1» (Львів, 1959). Переглядаючи ці книги, можна побачити педагогічну майстерність, з якою вони написані, простоту і лаконічність стилю і, разом з тим, математичну строгость і глибину проникнення у фізичну суть поданого матеріалу.

Навчальний посібник «Квантова механіка» висвітлює базисні принципи і охоплює основний матеріал, що складає традиційний курс квантової механіки для студентів фізичних спеціальностей університетів. Методично він добре структурований, вдало поєднуючи математичні аспекти розв'язування квантомеханічних задач з обговоренням і аналізом їх фізичного змісту. Особливим і таким, що вирізняє даний навчальний посібник, є наявність розділів, присвячених методу статистичних операторів, представленню вторинного квантування та квантовій теорії електронних станів і елементарних збуджень у кристалах. Зроблено це було з метою доповнення існуючої на час видання книги вітчизняної літератури з квантової теорії твердого тіла. Важливою рисою книги є наявність значної кількості посилань на монографічну літературу та оригінальні роботи з тих чи інших питань. Корисним є й те, що низку математичних понять і методів, знання яких потрібне при більш глибокому вивченні курсу, винесено в «Математичні додатки». На закінчення автор додає обговорення основних методологічних проблем, пов'язаних із статистичним трактуванням квантової механіки та її філософськими аспектами.

За час, що промінув від виходу в світ навчального посібника А.Ю. Глаубермана, квантова механіка, як наука, зазнала подальшого розвитку. Розв'язано низку нових задач, з'явилися нові методи і ідеї. Можна відзначити, наприклад, такий напрямок, як квантова інформація, основи якої ґрунтуються на фундаментальних принципах квантової механіки. Видано в Україні і нові навчальні посібники. Разом з тим, книга А.Ю. Глаубермана, яка

написана легко і доступна для самостійного ознайомлення, залишається і надалі цінною і корисною. До речі, на час її виходу це був перший оригінальний навчальний посібник з квантової механіки українською мовою. Тепер він вже став бібліографічною рідкістю. Перевидання книги, віддаючи шану її авторові, дасть можливість широкому загалу фізиків доповнити свої уявлення про ідейні основи і методи квантової механіки та збагатити палітру вітчизняної фізичної літератури.

Львів, червень 2017 р.

I.B.Стасюк

ПЕРЕДМОВА ДО ДРУГОГО ВИДАННЯ

Курс квантової механіки Абби Юхимовича Глаубермана вийшов у світ в 1962 році, коли основи квантової теорії вже усталілися, спроби спрости-вувати їх з позицій «здорового глупду» в основному видихнулися й нове, порівняно молоде вчення більш не потребувало його апологетики. З кінця двадцятих років минулого століття, після виявлення суті цього вчення, і до зазначеного часу, було видано велику кількість узагальнюючих оглядів і навчальних посібників, в яких висвітлювалися передумови квантової механіки, описувався її своєрідний математичний формалізм, з єдиних позицій успішно пояснювалася специфіка відомих об'єктів і явищ мікросвіту. Однак книга А.Ю. Глаубермана не була просто професійної компіляцією попередніх посібників по квантовій механіці. У її змісті і стилістиці ясно проглядається живий зв'язок автора з видатними фізиками-теоретиками, які стояли біля витоків квантової теорії і внесли вагомий внесок в її становлення і розвиток.

Перші відомості про теоретичну фізику і, зокрема, про квантову механіку Абба Юхимович почерпнув з курсів лекцій, які читав в 1935 - 1937 роках на фізико-математичному факультеті Одеського університету молодий професор Гвідо Бек (1903 - 1988), який отримав ступінь доктора у Віденському університеті в 1925 році під керівництвом Ханса Тіррінга. Перше десятиліття самостійної наукової діяльності Г. Бека збіглося з періодом, коли безпрецедентні інтелектуальні зусилля і творча активність видатних фізиків-теоретиків того часу привели до того, що вже в другій половині двадцятих років вдалося побудувати аксіоматичну квантову теорію, яка в незмінному вигляді дійшла до наших днів. Працюючи в цей період в університетах Відня, Берна, Лейпцига, Праги, Канзасу (США), в Кавендішській лабораторії Кембриджського університету, регулярно відвідуючи Боровський інститут в Копенгагені, Г. Бек знаходився в гущі цього “Sturm und Drang” - процесу і був його був активним учасником. У плідних дискусіях з Нільсом Бором, Ервіном Шредінгером, Вернером Гайзенбергом, асистентом якого він був в Лейпцигу з 1929 по 1932 рік, Ернстом Резерфордом, іншими знаменитими основоположниками «нової фізики», використовуючи і розвиваючи квантово-механічні уявлення Г. Бек займався дослідженнями явища фотоефекту, будови ядра, питаннями теорії бета-розпаду і розсіювання квантових частинок.

Кафедру теоретичної фізики в Одеському університеті Г. Бек зайняв за рекомендацією Якова Ілліча Френкеля (1896 - 1952), видатного фізика-теоретика першої половини минулого століття, роботи якого з найрізноманітніших фізичних проблем від теорії ядра до кінетичної теорії рідин користувалися визнанням і широкою популярністю в СРСР і, навіть в більшій мірі, за його межами. Я. Френкель був одним із засновників фізики твердого тіла і теорії рідин, автором повсюдно популярних курсів теоретичної фізики, зокрема, мабуть, першого підручника з квантової механіки “Вступ в хвильову механіку”, Берлін, 1929. Ще до його появи Я.І. Френкель використовував квантово-механічні уявлення для побудови електронної теорії металів. Коли після тривалої драматичної перерви, яка була пов’язаної з війною, А.Ю. Глауберман повернувся до занять фізикою в якості аспіранта Я.І. Френкеля, можна припустити, що, завдяки контактам зі своїм керівником йому вдалося не тільки швидко відновити знання основ квантової

теорії, отримане за десять років до цього з лекцій Г. Бека, а й побачити їх в новому світлі, в оригінальних застосуваннях до питань квантової теорії твердого тіла .

В цей самий час, в середині і наприкінці сорокових, в теоретичній фізиці відбувалася зміна поколінь. Більшість в ній вже перейшло до порівняно молодих дослідників, для яких квантова механіка вже була не екзотичним підходом, що дозволяв систематизувати спостережувані ефекти в атомній і субатомній фізиці, а строгою несуперечливою аксіоматичною теорією, природним універсальним інструментом для опису і розуміння фізичних основ найрізноманітніших явищ. Одним з найяскравіших представників цього покоління був видатний математик і фізик-теоретик Микола Миколайович Боголюбов (1909 - 1992). Дві його невеликі книги «Проблеми динамічної теорії в статистичній фізиці» (1946) і «Лекції з квантової статистики» (1948), в яких лаконічно, але зрозуміло, і математично елегантно ставилися і вирішувалися фундаментальні питання теорії систем багатьох частинок, істотно вплинули на подальші творчі шляхи А.Ю. Глаубермана. Матеріали з цих книг він відрядив в своїй лекції в Львівському університеті.

Описані особливості формування квантово-механічних уявлень і навичок в вирішенні конкретних проблем квантової теорії А.Ю. Глаубермана істотно вплинули на зміст і стилістику його курсу «Квантова механіка». Навіть зараз ця книга помітно відрізняється від канонізованих навчальних посібників з цього розділу теоретичної фізики. В ній, наскільки це можливо, коротко, але при цьому цілком строго, викладаються принципи та математичні основи квантової механіки, легко і лояльно по відношенню до читача, з увагою до деталей розкриваються сюжетні лінії і повороти квантової теорії в її найрізноманітніх застосуваннях. При цьому основний акцент в книзі переноситься з детального обговорення квантових аналогів для стандартизованого набору понять і задач класичної механіки на поняття і проблеми мікроскопічної теорії твердого тіла, для якої класичних аналогів взагалі немає, і квантової статистики, виклад основ якої базується на згаданих лекціях Н.Н . Боголюбова. При цьому повнота представленого матеріалу тут така, що початківець фізик-теоретик, який освоїть квантову механіку в обсязі книги А.Ю. Глаубермана, буде озброєний достатніми знаннями для самостійного опрацювання самих різних нерелятивістських проблем сучасної фізики.

За 55 років, які пройшли з виходу в світ навчального посібника А.Ю. Глаубермана, не дивлячись на прогрес квантової теорії і значне збільшення її прикладного значення, цю книгу як і раніше можна рекомендувати як хороший, доступний базовий курс для вивчення квантової механіки і її застосувань. Виходячи з того, що вона стала бібліографічною рідкістю, кафедра теоретичної фізики і астрономії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова за підтримки та участі Благодійного Фонду «КТФ - ОНУ» підготувала до 100-річчя від дня народження Абби Юхимовича Глаубермана друге видання його курсу «Квантова механіка». Щоб зберегти оригінальний стиль цього твору, що передає бачення квантової механіки її першопрохідцями, в текст першого видання не вносилися помітні зміни або доповнення. Єдиним винятком є останній розділ першого видання «Питання загального трактування квантової механіки». Він не включений до другого видання, так як дискусійні для того часу питання, які обговорювалися в цьому розділі, в даний час експериментально з'ясовані і не потребують подальших обговорень.

При підготовці до публікації другого видання курсу «Квантова механіка» А.Ю. Глаубермана велику роботу виконали співробітники та студенти кафедри теоретичної фізики та астрономії та співробітники навчально-науково-виробничого центру ОНУ імені І.І. Мечникова.

Кафедра теоретичної фізики та астрономії та Фонд «КТФ - ОНУ» висловлюють глибоку подяку доценту М.Я.Сушку і науковому співробітнику Е.Т. Роговській за організацію та координацію робіт з підготовки другого видання; студентці-магістру С. Баліці, що взяла на себе роль технічного редактора; старшому лаборанту кафедри Г.І. Донських, науковим співробітникам Д.Ю. Панченку, В. І. Андреєву, В.В. Єгорову, Н.О.Каніщевій, студентам-магістрам Т.Бритавській, А.Горбачовій за підготовку макету книги.

Одеса, червень 2017 р.

B.M.Адамян

ПЕРЕДМОВА ДО ВИДАННЯ

Ця книга виникла на основі курсу лекцій, що читався нами на протязі кількох років на фізичному факультеті Львівського державного університету імені І. Франка, і розрахована головним чином на студентів фізичних та фізико-математичних факультетів університету, але може бути корисною і для більш широкого кола читачів.

При написанні навчального посібника ми широко використовували існуючі монографії і посібники з квантової механіки. Деякі питання викладені безпосередньо близько до тих чи інших книг різних авторів, що ми намагалися відзначити в спеціальних примітках.

Навчальний посібник охоплює весь основний матеріал, який підлягає вивченню в рамках університетського курсу. Вважається, що читач добре ознайомлений з експериментальними основами квантової теорії і основними фактами атомної фізики та фізики ядра в обсязі відповідних університетських програм. Тому ми подаємо лише короткий вступ, що не претендує навіть на схематичний виклад відповідних питань, а лише нагадує відомості, необхідні для логічного зв'язку між курсом атомної фізики і викладом квантової механіки.

У різних місцях ми вважали можливим подати вказівки на математичні особливості та на можливості більш строгого розгляду математичних проблем квантової механіки і рекомендувати читачеві відповідну літературу. Ми намагалися в кожному розділі давати посилання на оригінальні роботи і монографії. Ці посилання не є повними, але, на нашу думку, можуть бути корисні студентові.

У зв'язку з тим, що зараз у багатьох учебних закладах широко представлені спеціалізації з фізики металів, діелектриків та напівпровідників, до навчального посібника додатково включені розділи, присвячені елементам квантової теорії твердого тіла. Заради цього матеріалу ми відмовилися від розгляду основ теорії квантованих полів. Таким вибір нам здається обґрунтованим ще й тому, що з теорії квантованих полів у вітчизняній літературі є прекрасні книги, тоді як в квантовій теорії твердого тіла справа стоїть гірше.

Розділи XIV і XV, присвячені теорії атомних зіткнень, можна було б викласти більш коротко, але ми вважали доцільним подати основні методи більш-менш докладно.

В ряді питань ми намагались довести до кінця обчислювальну схему, що здається нам виправданим з методичної точки зору. Щоб при цьому розумно обмежити розміри книги, ми відмовилися від розгляду багатьох, може й цікавих, але не необхідних ілюструючих прикладів. Ми не подаємо також задач. Це пояснюється не тільки обмеженнями в обсязі, але ще й тим, що в деяких книгах з квантової механіки (вкажемо, наприклад, на відомий курс Л. Д. Ландау та Е. М. Ліфшица або на книгу Л. І. Шіффа) є чудово дібраний комплекс задач, існують вже й спеціальні збірки задач з квантової механіки.

В зв'язку з тим, що виклад квантової механіки вимагає обговорення її основних методологічних проблем, ми вважали можливим в самому кінці подати це обговорення з прийнятої нами точки зору. Звичайно, наше тлумачення квантової механіки є дискусійним.

В силу неминучої частки суб'єктивності розгляд різних питань, можливо, є нерівномірним щодо повноти і послідовності. Ми будемо щиро вдячні за вказівки і поради, які б дали можливість виправити недоліки.

Ми вважаємо за свій приємний обов'язок висловити подяку проф. М. Ф. Дейгену і проф. А. Г. Сітенку, які прочитали рукопис та зробили ряд критичних зауважень, що допомогло поліпшити книгу. Ми також вдячні доцентові Р. П. Гайді і Б. Ф. Біленському за допомогу в редактуванні і оформленні книги.

ВСТУП

Характерні риси того періоду розвитку фізики, який безпосередньо відповідає часу створення квантової механіки як науки про мікроскопічні об'єкти, полягають у тому, що уявлення про властивості таких матеріальних об'єктів, як електромагнітне поле та корпускули — атоми, електрони і т. д., і про закономірності взаємодії між атомними системами та полем суттєвим чином доповнились, розширились і принципіально змінилися.

Перші десятиріччя нашого віку остаточно стерли якісну межу, що була накреслена класичною фізигою, між проблемами електромагнітного поля та явищами, зв'язаними з рухом частинок.

Хвильовий аспект явищ, характерних для поля, виявилось необхідним доповнити корпускулярними уявленнями, а у фізику мікроскопічних частинок — атомів, електронів і т. д. треба було ввести уявлення хвильові. Створена таким чином корпускулярно-хвильова єдність лежить в основі сучасної теорії мікрочастинок, тобто квантової механіки, та сучасної квантової теорії полів.

Світлові кванті

Перший крок по шляху побудови квантової теорії зробив М. Планк своєю гіпотезою про те, що електромагнітне випромінювання висилається і вбирається дискретними кількостями — квантами¹. Енергія квантів була прийнята Планком рівною

$$\varepsilon = h\omega \quad (\omega = 2\pi\nu),$$

де ω — циклічна частота випромінювання, а h — універсальна стала, що дорівнює $1,054 \cdot 10^{-27}$ ерг · сек (стала Планка)². На основі цієї гіпотези Планк побудував теорію теплового рівноважного випромінювання і вивів формулу для спектрального розподілу цього випромінювання (іноді кажуть теплового випромінювання чорного тіла). Формула Планка була не просто новою формулою, яка добре пояснює експериментальні факти; гіпотеза, що лежала в її основі, обумовила одну з найглибших революцій у фізиці. Гіпотеза Планка перебувала у зовнішній суперечності з механікою Ньютона та з електромагнітною теорією світла і поклала початок розвитку нової, квантової фізики, відмінної від фізики класичної.

Дальший розвиток квантової фізики показав, що згадана зовнішня суперечність була лише проявом того, що квантова фізика охоплює набагато ширше коло явищ, ніж класична фізика, і містить у собі останню як частинний граничний випадок.

Повне і рішуче формулювання квантової теорії світла належить Ейнштейну³, який прийшов до висновку, що квантові уявлення повинні бути вірними не тільки для статистично рівноважного випромінювання, але й для будь-яких елементарних процесів взаємодії мікросистем з електромагнітним полем. Згідно з цим формулюванням, енергія квanta світла ε пропорційна

¹M. Planck, Verh. d. deut. physik. Gesell., **2**, 237 (1900). Ann. d. Phys., **4**, 553 (1901).

²Під сталою h в цій книзі ми фактично розуміємо сталу Планка, поділену на 2π .

³A. Einstein, Ann. d. Phys., (4) **17**, 132(1905); **20**, 199(1906).

до частоти світла ω , а імпульс кванта \vec{p} є пропорційним до хвильового вектора світла \vec{k} :

$$\varepsilon = h\omega, \quad (1)$$

$$\vec{p} = h\vec{k}. \quad (2)$$

Зміст цих формул полягає в тому, що обмін енергією та імпульсом між мікросистемами та електромагнітним полем відбувається лише шляхом виникнення одних та зникнення інших квантів світла з відповідною енергією та імпульсом.

Рівняння (1), (2) є основними рівняннями квантової теорії світла. Закони збереження енергії та імпульсу при взаємодії атомної системи зі світлом набувають такої форми:

$$h\omega + E = h\omega' + E', \quad (3)$$

$$h\vec{k} + \vec{P} = h\vec{k}' + \vec{P}', \quad (4)$$

де E та $h\omega$ — енергії атомної системи та кванта світла до взаємодії, а E' та $h\omega'$ — ті самі величини після взаємодії. Відповідний зміст мають величини у рівнянні (4). Рівняння (3),(4) описують взаємодію кванта з атомною системою в тому розумінні, що внаслідок взаємодії поля з атомною системою енергія та імпульс хвилі певної частоти ω та напрямку \vec{k} зменшилися на величини $h\omega$ та hk , в той час, коли енергія та імпульс іншої хвилі (ω', \vec{k}') збільшилися на величини $h\omega'$ та hk' . Якщо $\omega' = 0 (k' = 0)$, ці рівняння стосуються вбирання кванта $h\omega$; коли $\omega = 0 (k = 0)$, вони описують випромінювання кванта $h\omega'$, і, нарешті, коли $\omega' \neq 0, \omega \neq 0$, — описують розсіяння світла. Наявність корпускулярних властивостей світла та вірність наведених основних формул квантової теорії світла були доведені у цілому ряді фундаментальних експериментів.

Рівняння (3) було вперше застосоване Ейнштейном до явища фотоефекту з поверхні металу. У зв'язку з тим, що при вириванні фотоелектронів з поверхні металу квант світла повністю видається ($h\omega' = 0$), рівняння (3) записується в цьому разі так:

$$h\omega - \chi = \frac{m_0 v^2}{2}, \quad (5)$$

де m_0 — маса спокою електрона, а v — його швидкість, χ — так звана робота виходу

$$\left(E = -\chi, E' = \frac{m_0 v^2}{2} \right).$$

Рівняння (5) говорить про те, що енергія фотоелектронів визначається частотою світла, що падає на поверхню металу; за класичною теорією, ця енергія залежала би лише від інтенсивності світла. Фундаментальний факт, що встановлюється рівнянням (5), був експериментально підтверджений відомими дослідами Міллікена¹, а пізніше Лукирського² і Прилежаєва.

Вірність сукупності основних рівнянь (3), (4) була доведена дослідами Комптона³, в яких вивчалась залежність частоти розсіяних рентгенівських променів від кута розсіяння.

¹R. A. Millikan, Phys. Rev., 7, 356 (1916).

²P. Lukirsky u. S. Prilezaev, Zs. f. Phys., 49, 236 (1928).

³A. Compton, Phys. Rev., 483 (1923). Phil. Mag. 46, 897 (1923).

Як згадані кількісні експерименти, так і ряд якісних дослідів, таких, як досліди Йоффе¹ та Добронравова, доводять наявність корпускулярно-хвильової єдності в розглядуваній області, наявність корпускулярних, квантових властивостей електромагнітного поля.

Квантові стани атомних систем

При вивченні властивостей атомних систем виявилося передусім, що внутрішні стани складних систем дискретні: атомні системи можуть перебувати в станах, в яких характеристичні фізичні величини мають певні значення, і можуть переходити в інші стани стрибком, причому значення характеристичних фізичних величин стають іншими. Значення величин, що характеризують можливі стани системи, можуть утворювати дискретну чисельну сукупність. Наприклад, перехід атомної системи із стану з мінімальною енергією (нормальний стан) у стан з більшим значенням енергії (збуджений стан) може відбуватись під впливом зовнішнього збурення, якщо це збурення має достатню інтенсивність. Якщо ж зовнішнє збурення не є досить інтенсивним, то система буде перебувати в нормальному стані. Існування дискретних, квантових станів атомних систем, у яких характеристичні величини відрізняються на скінченні кількості, та стрибковий характер переходу атомних систем з одного стану до другого саме і обумовили те, що в певних межах, коли зовнішні впливи не здатні обумовити квантового стрибка атома з одного стану до другого, уявлення класичної фізики про атоми як матеріальні точки приводило до раціональних результатів. Існування відносно стійких дискретних станів атомних систем стало ясним приблизно в той самий час, коли склалися уявлення про квантову природу світла. Самий факт можливості взаємодії дискретних квантів світла з атомними системами вимагає, взагалі кажучи, існування дискретних енергетичних станів системи. Ще Планк при формулюванні своєї гіпотези пов'язував одне з одним, розглядаючи як модель випромінюючої системи гармонічний осцилятор. В теорії Ейнштейна цей зв'язок узагальнено на реальні атомні системи. Суттєву роль у формулюванні уявлень про дискретність станів атомних систем відіграли роботи Ейнштейна² і Дебая³ з теорії теплоємності твердих тіл.

Існування дискретних станів атомних систем було доведене в свій час також дослідами. Нагадаємо лише основні з них. В дослідах Франка і Герца⁴ потік електронів пропускався крізь пари ртуті; було показано, що зіткнення електронів з атомами ртуті стають непружними (відбувається обмін енергією) лише тоді, коли енергія електронів, прискорюваних в електричному полі, досягає певного значення. При таких непружніх зіткненнях змінюється внутрішній стан атомів і, відповідно, дискретними порціями змінюється енергія бомбардуючих електронів. Цим доведено існування дискретних енергетичних станів атомів. Експериментальним підтвердженням дискретності енергетичних станів атомів був і так званий комбінаційний принцип Рітца (1908 р.), на основі якого стала можливою класифікація спектральних ліній⁵.

¹A. Joffe, N. Dobronrawov, Zs. f. Phys., **34**, 889 (1925).

²A. Einstein, Ann. d. Phys., **22**, 180, 800 (1907); **34**, 170, 590 (1911).

³P. Debye, Ann. d. Phys., **39**, 789 (1912).

⁴J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges., **15**, 34 (1913); **16**, 457, 512 (1914).

⁵W. Ritz, Gesammelte Werke, herausgegeben von der Schweizer Phys. Ges. Paris, 1911, s. 162.

Дискретними виявляються не тільки енергетичні характеристики стану атомної системи, а й деякі інші характеристичні величини. Так, дещо пізніше прямими дослідами Штерна і Герлаха¹ було доведено, що компоненти магнітного моменту атома в напрямку зовнішнього магнітного поля мають дискретні значення.

Ми не будемо більш широко обговорювати багатий експериментальний матеріал, який доводить корпускулярно-хвильову єдність в природі електромагнітного поля і існування дискретних станів атомних систем. Відсилаємо читача до відповідних книжок з атомної фізики.

Теорія Бора

Сукупність вказаних вище властивостей атомних систем, їх стійкість як складних систем, що містять електрони, що рухаються, перебувала у певній суперечності із законами класичної електродинаміки.

Справді, за законами класичної електродинаміки, електрон у атомі, виконуючи певний замкнений рух навколо ядра, повинен випромінювати електромагнітну енергію і внаслідок цього поступово наблизатись до ядра. Внаслідок непереривної зміни частоти руху випромінювання атома давало б непереривний спектр, однак досліди показують, що атомні спектри є лінійчасті.

Суперечність між новими фактами та класичною теорією вимагала для свого розв'язування суттєвої зміни принципів. Нові принципи механіки мікросистем були сформульовані Бором на основі поєднання квантової теорії Планка—Ейнштейна з атомною моделлю Резерфорда. У своїй атомній механіці Бор висунув постулати, які мали лягти в основу кількісної квантової теорії атома².

1. Атомні системи можуть стаціонарно перебувати лише в певних станах, у яких, незважаючи на рух заряджених частинок, що входять до складу систем, ці системи не випромінюють і не вибирають енергії. У стаціонарних станах атомні системи володіють енергією, значення якої утворюють дискретний ряд чисел. Зміна енергії внаслідок вибрання або випромінювання електромагнітного випромінювання або в результаті зіткнень відбувається лише при повному переході системи з одного стаціонарного стану в інший.
2. При переході з одного стаціонарного стану до іншого ($E_m \rightarrow E_n$) атоми випромінюють або вибирають випромінювання певної частоти

$$h\omega_{mn} = E_m - E_n. \quad (6)$$

Це так звана умова (правило) частот Бора, що повністю узгоджується з теорією Планка—Ейнштейна.

¹O. Stern, Zs. f. Phys., **7**, 249 (1921); W. Gerlach, O. Stern, Zs. f. Phys., **8**, 110 (1921), **9**, 349, 352 (1922).

²N. Bohr, Phil. Mag., **26**, 476, 857 (1913).

Сформульовані Бором постулати не містяться в класичній теорії і суперечать класичній електродинаміці. Вони є узагальненням досвіду у галузі атомних, мікроскопічних систем.

За класичною електродинамікою, механічні частоти є одночасно оптичними частотами. За правилом Бора, частота ω_m ніякого зв'язку з частотами механічного руху не має.

Правило частот Бора є записом закону збереження енергії при явищах взаємодії атомної системи з випромінюванням, або точніше — при вибранні та випромінюванні, на мові квантової теорії.

Теорія Бора з самого початку будувалась на логічно незамкненому методі. В цій теорії кожна задача розв'язується за рецептами класичної механіки, а лише після цього з одержаної непереривної множини розв'язків за допомогою спеціальних правил (правила квантування Бора) відирається дискретна сукупність розв'язків, що відповідають певним квантовим станам.

Сформулюємо правила квантування Бора.

Розглянем просту модель гармонічного осцилятора. Якщо узагальнити постулат Планка для визначення квантових станів лінійного гармонічного осцилятора

$$E_n = 2\pi n \hbar \nu = n \hbar \omega \quad (7)$$

в тому розумінні, щоб для кожної системи з одним ступенем вільності вимагати

$$\left[\frac{E}{\nu} \right] = 2\pi n \hbar, \quad (8)$$

то ми можемо одержати правило квантування Бора.

Розглянем фазовий простір лінійного гармонічного осцилятора, тобто площину q, p . Фазова траєкторія з енергією E становитиме

$$E = T + U = \frac{m \dot{q}^2}{2} + \frac{f q^2}{2} = \frac{p^2}{2m} + \frac{f q^2}{2}; \quad \frac{p^2}{2m E} + \frac{q^2}{\frac{2E}{f}} = 1. \quad (9)$$

Якщо ввести позначення $a = \sqrt{2mE}$, $b = \sqrt{2E/f}$, то одержимо $\frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2} = 1$, тобто фазова траєкторія є еліпсом. Обчислим площину, обмежену фазовою траєкторією:

$$\oint p dq = \pi a b = 2\pi E \sqrt{\frac{m}{f}} = \frac{E}{\nu}. \quad (10)$$

Таким чином,

$$\oint p dq = 2\pi n \hbar. \quad (11)$$

Останнє правило постулюється як загальне правило квантування для довільної системи з одним ступенем вільності.

Застосування цього правила до найпростішої моделі атома водню з коловими орбітами дає борівське виведення узагальненої формули Бальмера для частот спектральних серій водню. Зазначімо, що в ряді випадків для системи з багатьма ступенями вільності можна знайти такі узагальнені

координати, що знайдене вище правило квантування можна застосувати до кожного ступеня вільності, зокрема:

$$\oint p_i dq_i = 2\pi n_i h \quad (i = 1, \dots, s)^1 \quad (12)$$

На цьому основана теорія Бора—Зоммерфельда для водневоподібних атомів з еліптичними орбітами. У цій теорії значення енергії одержуються такими самими, як і в теорії з коловими орбітами, і визначаються через величину великої півосі a . Певному значенню енергії

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2n^2h^2} \quad (13)$$

і великої півосі

$$a = n^2 \frac{h^2}{mZe^2} \quad (n = 1, 2, 3) \quad (13a)$$

відповідають n різних значень ексцентриситету, тобто декілька різних станів. В такому разі кажуть, що має місце виродження, а рівень енергії E_n називають кратним.

Якщо ми придивимось до формули (13), то легко побачимо, що чим більші квантові числа n ми будемо розглядати, тим більше відповідні сусідні рівні енергії розташовані один відносно одного. Коли n досить велике, ми матимемо справу з практично непереривною сукупністю значень енергії. Якщо взагалі віддалі між рівнями енергії малі у порівнянні до висоти самих рівнів (відносно нормального), то переривна сукупність рівнів добре апроксимується непереривною, причому тим краще, чим вищі рівні ми розглядаємо. Таким чином, існують умови, коли квантове та класичне зображення повинні практично збігатися. На прикладі формули (13), що визначає рівні енергії атома водню в теорії Бора, ми бачимо, що це має місце для високих значень квантового числа n .

Розглянемо систему з одним ступенем вільності. За квантовими законами частота випромінювання цієї системи визначається умовою частот Бора

$$\omega_{\text{кв}} = (E_n - E_k)/h = \frac{\Delta E}{h}. \quad (14)$$

Стаціонарні стани, що характеризуються значеннями енергії E_n , E_k і т. д., визначаються правилом квантування $J = \oint p dq = 2\pi nh$.

Позначаючи $J_k = 2\pi kh$, $J_n = 2\pi nh$, відзначимо, що $J = \oint p dq$ має розмірність дії. Далі,

$$\Delta J = J_k - J_n = (k - n)2\pi h$$

і для сусідніх рівнів

$$(k - n = 1) \quad \Delta J = 2\pi h.$$

Отже, можна записати

$$\nu_{\text{кв}} = \Delta E / \Delta J. \quad (15)$$

¹A. Sommerfeld, Sitzungsberichte der Münchener Akademie, Dezember, 1915, Januar, 1916; Ann. d. Phys., 51, 1 (1916), M. Planck, Ann. d. Phys., 50, 385 (1916), W. Wilson, Phil. Mag., 29, 795 (1915), K. Schwarzschild, Berlin, Sitzungsber. April, 1916, P. S. Epstein, Ann. d. Phys., 50, 489 (1919), 51, 168 (1916).

Для обчислення частоти випромінювання за класичною теорією розглянемо конкретний приклад лінійного гармонічного осцилятора (взагалі, одномірної періодичної системи). Запишемо:

$$J = \oint \sqrt{2m(E - U)} dq, \text{ де } E = \frac{p^2}{2m} + U. \quad (16)$$

Диференціюючи вираз для J за параметром E , одержуємо

$$\frac{dJ}{dE} = \oint \frac{m}{\sqrt{2m(E - U)}} dq = \oint \frac{m}{p} dq = \oint \frac{dq}{dq/dt} = \oint dt = T, \quad (17)$$

де T — період коливань. Таким чином,

$$\nu_{\kappa,n} = \frac{1}{T} = \frac{dE}{dJ}. \quad (18)$$

Можна показати, що остання формула має загальне значення. Отже, як за класичною, так і за квантовою теоріями частота випромінювання може бути визначена як відношення приросту енергії до приросту дії. У класичній теорії ці приrostи безмежно малі, а в квантовій вони є скінченними різницями.

Якщо розміри системи та її маса такі, що дія для неї за порядком величини може бути порівняна з h , то в цих умовах повністю виявляється квантовий характер явищ. Коли ж дія велика у порівнянні з h так, що величиною h можна нехтувати, то ми маємо квазінепереривні множини значень механічних величин і може бути застосована класична теорія. В зв'язку з цим формальний переход від квантової форми законів до класичної можна здійснити, виконуючи граничний переход $h \rightarrow 0$.

Принцип відповідності Бора

З точки зору класичної електродинаміки електромагнітне випромінювання системи залежить від її механічних властивостей. Нехай рух системи може бути зображені функцією, що як функція часу представляється рядом Фур'є (багаторівідично функція). За законами класичної електродинаміки, всі механічні частоти руху системи, що представлені в різних гармоніках згаданого ряду Фур'є, є одночасно і оптичними частотами.

За принципом відповідності Бора, частоти випромінювання, що обчислюються за правилом Бора $E_1 - E_2 = \hbar\omega$ для випадку довгих хвиль, тобто для високих значень квантових чисел, повинні переходити у частоти, що даються класичною електродинамікою. При цьому кожному певному квантовому переходу ($E_m \rightarrow E_n$) відповідає цілком певна частота у ряді Фур'є, який описує класичний закон механічного руху системи. Якщо припустити, що відносна частота здійснення різних квантових переходів, можливих для даної системи, в граничному випадку довгих хвиль відповідає відносному розподілу інтенсивності механічних частот, що за класичною електродинамікою випромінюються одночасно, то в середньому за часом для інтенсивностей спектральних ліній, що пропорційні до імовірності відповідних переходів, можна скористатися величинами коефіцієнтів ряду Фур'є, який описує класичний закон руху.

Переносячи ці результати, що мають зміст для граничного випадку дуже довгих хвиль, ка всі довжини хвиль, Бор дав рецепт обчислення інтенсивності спектральних ліній водневоподібних атомів і для малих значень квантових чисел. Такий перенос не є законним і не привів до успіху.

Незважаючи на велике принципіальне та евристичне значення теорії Бора, її внутрішня суперечливість привела до того, що після перших успіхів відразу ж виявилось, що межі її застосування вузькі. Навіть у найпростішому випадку водневоподібних атомів вдалося фактично одержати теоретичний закон лише для частот спектральних серій, принцип відповідності не забезпечив обчислення інтенсивності цих ліній, бо воно велося за класичною теорією в області, де застосування цієї теорії було незаконним. В рамках положень Бора не можна було побудувати теорію атома гелію, не кажучи вже про більш складні атоми. Теорія Бора не враховувала своєрідні хвильові властивості мікрочастинок, про які буде мова далі. Зберігаючи як основу класичну механіку, вона була принципіально важливим, але переїдним етапом до побудови послідовної та логічно замкненої теорії, якою є сучасна квантова механіка.

Теорія випромінювання Ейнштейна

Розглянемо тепер загальну, але напівфеноменологічну теорію взаємодії випромінювання з атомними системами, розвинену А. Ейнштейном¹.

З точки зору квантової теорії питання про інтенсивність випромінювання чи вирання світла безпосередньо пов'язується з імовірностями переходу атомної системи з одного стану до іншого.

Нехай ми розглядаємо два дискретні стани атомної системи — m та n з енергіями E_m та E_n ($E_m > E_n$).

Як відомо з досліду, система може спонтанно перейти зі стану з вищою енергією до стану з нижчою енергією із висиланням кванта світла $\hbar\omega = E_m - E_n$ певної поляризації та напрямку поширення. Довільний напрямок поляризації при даному напрямку поширення — можна задати як геометричну суму двох взаємно перпендикулярних векторів поляризації. Імовірність переходу $m \rightarrow n$ в одну секунду з висиланням кванта частоти $\omega = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$, з поляризацією α ($\alpha = 1, 2$) і напрямком поширення, що лежить в елементі тілесного кута $d\Omega$, можна, за Ейнштейном, записати у вигляді

$$P_{1r} = a_{m\alpha}^n d\Omega. \quad (19)$$

Крім цих спонтанних переходів, є можливість переходів, вимушених взаємодією атома з полем випромінювання (яке існує до переходу). Ці переходи можуть відповідати як виранню (перехід з нижчого енергетичного стану до вищого), так і випромінюванню. Імовірність вимушеного випромінювання запишемо так:

$$P_{2r} = b_{m\alpha}^n \rho_\alpha(\omega, \Omega) d\Omega, \quad (20)$$

а імовірність вирання:

$$P_a = b_{n\alpha}^m \rho_\alpha(\omega, \Omega) d\Omega, \quad (21)$$

де $\rho_\alpha(\omega, \Omega)$ — густина енергії випромінювання, частота якого лежить в інтервалі $\omega, \omega + d\omega$, має поляризацію α і напрямок поширення в середині елемента

¹A. Einstein, Phys. Zeits. 18, 121 (1917). Обґрунтування припущенів Ейнштейна одержується в сучасній квантовій електродинаміці.

тілесного кута $d\Omega$. Величини $a_{m\alpha}^n$, $b_{m\alpha}^n$, $b_{m\alpha}^m$, називають диференціальними коефіцієнтами Ейнштейна.

Якщо число атомів у збудженному стані $m \in n_m$, а число атомів у стані з енергією $E_n (< E_m) \in n_n$, то в умовах рівноваги ми можемо записати рівняння

$$n_n P_a = n_m (P_{1r} + P_{2r}),$$

або

$$n_n b_{m\alpha}^m \rho_\alpha(\omega, \Omega) = n_m [b_{m\alpha}^n \rho_\alpha(\omega, \Omega) + a_{m\alpha}^n], \quad (22)$$

яке виражає умову рівності числа актів випромінювання і вибрання.

Якщо збудження атомів є тепловим і ми розглядаємо стан термодинамічної рівноваги, то густота випромінювання буде густиною так званого чорного випромінювання $\rho_\alpha(\omega, \Omega, T)$, яке є в рівновазі з речовиною при температурі T . Кількість атомів, які перебувають в якому-небудь одному стані з енергією E_n , визначиться формuloю Болтьцмана

$$n_n = \text{const.} \exp(-E_n/kT) \quad (23)$$

Підставляючи відповідні вирази, перепишемо умову рівноваги:

$$e^{-\frac{E_n}{kT}} b_{m\alpha}^m \rho_\alpha(\omega, \Omega, T) = e^{-\frac{E_m}{kT}} [b_{m\alpha}^n \rho_\alpha(\omega, \Omega, T) + a_{m\alpha}^n],$$

звідки

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{a_{m\alpha}^n}{e^{\frac{h\omega_{mn}}{kT}} (b_{m\alpha}^n - b_{m\alpha}^m)}. \quad (24)$$

Гранична умова

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \rho = \infty \quad (25)$$

дає співвідношення

$$b_{m\alpha}^m = b_{m\alpha}^n, \quad (26)$$

і формула для $\rho_\alpha(\omega, \Omega, T)$ набуває вигляду

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{a_{m\alpha}^n}{b_{m\alpha}^n} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1}, \quad (27)$$

де $\omega = \omega_{mn}$.

Для визначення відношення $a_{m\alpha}^n/b_{m\alpha}^n$ Ейнштейн використав умову, що при $kT \gg h\omega$ одержана формула повинна переходити в класичну формулу Релея—Джінса

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^3} kT. \quad (28)$$

Розкладаючи $e^{\frac{h\omega}{kT}}$ в ряд і зберігаючи члени першого порядку малості, остаточно, за цією умовою, одержуємо відому формулу Планка

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{h\omega^3}{8\pi^3 c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1}. \quad (29)$$

Оскільки властивості чорного випромінювання не залежать від властивостей речовини, з якою воно знаходиться в рівновазі, одержаний результат має загальне значення.

Знайдені в такий спосіб співвідношення між коефіцієнтами Ейнштейна:

$$\frac{a_{m\alpha}^n}{b_{m\alpha}^n} = \frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3 c^3}, \quad b_{m\alpha}^n = b_{n\alpha}^m \quad (30)$$

дозволяють в межах квантової механіки, розрахувавши імовірність виборання $b_{n\alpha}^m$ для конкретної атомної системи, визначити імовірність спонтанних переходів, яку безпосередньо квантова механіка визначити не може.

Хвилі де Бройля. Хвильові пакети

Квантова механіка зобов'язана де Бройлю основною ідеєю про те, що з рухом частинок треба пов'язувати поширення хвилі, частота і хвильовий вектор якої зв'язані з енергією та імпульсом частинки квантовими формулами Ейнштейна (1) і (2)¹.

З рухом вільної частинки треба пов'язувати плоску хвилю:

$$\psi(r, t) = C e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}, \quad (31)$$

де

$$E = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}. \quad (32)$$

З появою цієї ідеї корпускулярно-хвильова єдність в описі явищ мікросвіту набула повноти, охопивши як електромагнітне випромінювання, так і рух мікрочастинок.

Величина фазової швидкості хвилі де Бройля дорівнює $u = \omega/k$ і залежить від k . Дійсно, з виразу для енергії вільної нерелятивістської частинки $E = p^2/2m_0$ одержуємо

$$\omega = \frac{\hbar}{2m_0} k^2 \quad (33)$$

і для швидкості

$$u = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar}{2m_0} k. \quad (34)$$

Отже, на відміну від інших хвиль, відомих класичній фізиці, хвилі де Бройля завжди володіють дисперсією (електромагнітні хвилі, наприклад, в вакуумі не мають дисперсії).

Для того, щоб встановити зв'язок між характеристиками поширення хвилі і характеристиками руху корпускули, розглянемо не монохроматичну хвилю, а так звану групу хвиль, або хвильовий пакет. Тобто, утворимо суперпозицію монохроматичних хвиль де Бройля з дуже близькими \vec{k} .

Для спрощення уявімо собі, що всі хвилі мають один і той же напрямок

¹L. de Broglie, Nature, 112, 540 (1923); Thesis Paris, 1924; Ann. de Physique (10) 3, 22 (1925).

поширення, який ми обираємо за вісь x . Тоді¹

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} C(k) e^{i(\omega t - kx)} dk, \quad (35)$$

де $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ — середнє значення k , навколо якого лежать хвильові числа хвиль, що входять у групу.

Розкладемо ω в ряд за степенями малої величини $\Delta k = k - k_0$:

$$\omega = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 (k - k_0) + \dots \quad (36)$$

і запишемо тотожність

$$k = k_0 + (k - k_0). \quad (37)$$

Підстановка цих формул у (35) дає, при $k - k_0 = \xi$,

$$\psi(x, t) = e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} C(\xi) e^{i[(\frac{d\omega}{dk})_0 t - x]\xi} d\xi. \quad (38)$$

Якщо вважати $C(k)$ повільно змінною функцією k , можна винести $C(k)$ з-під знака інтеграла в точці k_0 і обчислити інтеграл

$$\psi(x, t) = C(x, t) e^{i(\omega_0 t - k_0 x)}, \quad (39)$$

$$C(x, t) = 2C(k_0) \frac{\sin \left\{ \left[\left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t - x \right] \Delta k \right\}}{\left[\left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t - x \right]}. \quad (40)$$

Через малість Δk , $C(x, t)$ є повільно змінна функція і її можна розглядати як змінну амплітуду «майже монохроматичної» хвилі. Максимальне значення амплітуди відповідає

$$x = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_0 t. \quad (41)$$

Точку, в якій амплітуда $C(x, t)$ має максимум, називають центром ваги групи (хвильового пакета). Швидкість руху центра групи одержується рівною

$$u_g = \frac{d\omega}{dk} \neq u, \quad (42)$$

якщо ми замість k_0 будемо просто писати k .

¹ Якщо запровадити функцію $f(k - k_0)$ яка є великою поблизу k_0 та різко спадає на віддалі Δk , то хвильовий пакет можна задавати функцією

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(k - k_0) e^{i[\omega(k)t - kx]} dx.$$

Таке запровадження математично еквівалентне означенню (35)

Використовуючи формулі для енергії частинки $E = p^2/2m_0$ та імпульсу $p = m_0v$, ми одержуємо, що

$$u_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m_0} = \frac{p}{m_0} = v, \quad (43)$$

тобто швидкість центра ваги хвильового пакета дорівнює механічній швидкості корпускули.

Довжина хвилі де Бройля легко виражається через величини, що характеризують частинку:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi h}{p} = \frac{2\pi h}{m_0 v}. \quad (44)$$

Перші експериментальні підтвердження глибокого фізичного змісту ідеї де Бройля були знайдені в явищах дифракції електронів в дослідах Девіссона та Джермера¹, Томсона², Руппа³, Тартаковського⁴.

Дифракція спостерігається для всіх мікрочастинок і не може спостерігатись лише для тіл макроскопічного порядку, бо довжина хвиль де Бройля стає надзвичайно малою. В такий спосіб ми вперше зустрічаемось з «хвильовою функцією» $\psi(\vec{r}, t)$, яка в певному розумінні описує стан мікрочастинки. Сучасна квантована механіка атомних явищ близькуче виправдана досвідом. Як це нерідко буває в фізичній теорії, цілий ряд понять розкрився і з'ясувався вже в ході розвитку теорії та її порівнянні з експериментом. Так, статистичний зміст хвильової функції $\psi(\vec{r}, t)$, якою описується стан атомної системи в квантовій механіці (вперше поданий Борном⁵), за яким $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ визначає густину імовірності знаходження мікрочастинки в деякий момент часу в елементі простору $d\tau$, що оточує точку \vec{r} , повністю з'ясувався в ході побудови квантової механіки. Питання про природу статистичного характеру опису стану в квантовій механіці обговорюється і зараз, коли квантована механіка досягла вершини свого розвитку, з котрої вже видно межі її застосування, за якими починаються володіння майбутньої більш загальної теорії.

Майже завжди, коли нова теорія має справу з суттєво новими об'єктами, серед яких панують якісно нові закономірності, вона формулюється на новій математичній мові. Математичною мовою квантової механіки, народженої у 1925—1926 роках⁶, є теорія лінійних операторів у функціональних гільбертових просторах. Побудовою математичного апарату ми розпочинаємо виклад теорії (див. також додаток № 1).

¹C. Davisson, L. H. Germer, Phys. Rev. 30, 705 (1927); Proc. Nat. Acad. Sci. 14, 317 (1928).

²G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. A 117, 600 (1928); A 119, 651 (1928).

³E. Rupp, Ann. d. Phys. 85, 981 (1928).

⁴Див. П. С. Тартаковский, Экспериментальные основания волновой теории математики, ГТГИ (1932).

⁵M. Born, Zs. f. Phys. 38, 203 (1926).

⁶W. Heisenberg, Zs. f. Phys., 33, 879 (1925); E. Schrödinger, Ann. d. Phys., 79, 361, 489 (1926); M. Born, P. Jordan. Zs. f. Phys., 34, 858 (1925).

Розділ I

МАТЕМАТИЧНИЙ АПАРАТ ТА ОСНОВНІ ПОСТУЛАТИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

§ 1. Лінійні оператори

Експериментальні дослідження атомних систем показують, що останні можуть перебувати в різних станах, у яких характеристичні фізичні величини набирають лише певних дискретних значень або всі значення з деякого інтервалу. Інакше кажучи, з множини усіх можливих, з точки зору класичної теорії, значень даної величини в дійсності властива для атомної системи і вимірюється на досліді лише певна сукупність значень — дискретна, непереривна або частково дискретна, частково непереривна. Цю сукупність значень фізичної величини ми будемо називати її спектром.

Квантова теорія Н. Бора врахувала в певний спосіб випадки дискретного спектра динамічних змінних, але не була спроможною охопити всю картину в цілому і внаслідок своєї внутрішньої суперечливості відіграва роль хоч і дуже важливого, але проміжного етапу між класичною і послідовною квантовою теоріями.

Особливості об'єктів, які вивчає сучасна квантова механіка, корінна відмінність явищ, що спостерігаються у мікросвіті, від явищ, що належать до так званої класичної фізики, відбуваються на математичному апараті теорії. Математичний апарат квантової механіки відмінний від математичного апарату класичної механіки.

Формулювання проблеми в такий спосіб, щоб у теорії виділялися сукупності значень певних величин, може бути знайдене на шляху, подібному до розв'язування задач математичної фізики на власні коливання. В зв'язку з цим у квантовій механіці використовується апарат функціональних операторів.

Припустімо, що існує певний закон, згідно з яким кожній функції $f(x)$ з певного класу приводиться у однозначну відповідність друга функція $\psi(x)$:

$$\psi(x) = Lf(x), \quad (1.1)$$

де символ L репрезентує згаданий закон. Роль аргументу відіграє функція $f(x)$ з певного класу, а приведення у однозначну відповідність до неї іншої функції $\psi(x)$ записане як результат дії оператора L . Множина функцій $f(x)$, на якій визначено оператор, називається областю визначення оператора, а множина відповідних функцій $\psi(x)$ — областю значень того ж самого оператора.

Підкреслимо, що в означення оператора істотним чином входить його область визначення. Так, два оператори L і K вважаються рівними, якщо співпадають їх області визначення і для кожного елемента $\varphi(x)$, що входить в область їх визначення, дійсна рівність $L\varphi = K\varphi$.

Коли область визначення оператора L становить лише частину області визначення оператора K і для кожного елемента $\varphi(x)$ області визначення оператора L має місце рівність $L\varphi = K\varphi$, то оператор K називають розширенням оператора L .

Важливе значення має поняття оберненого оператора. Нехай Γ_L є область визначення оператора L і γ_L — область його значень. За означенням, кожному елементу (кожній функції) з Γ_L відповідає один і тільки один елемент γ_L . При цьому кожному елементові з γ_L відповідає принаймні один елемент з Γ_L .

Припустімо, що і в цьому оберненому зіставленні має місце однозначність, тобто кожному елементу γ_L відповідає лише один елемент Γ_L . Тоді, згідно з означенням, ця відповідність визначає оператор L' , який має γ_L свою область визначення, а Γ_L областью значень. Оператор L' називається оберненим до L . Для таких операторів L і L' з рівності $Lf = \psi$ випливає $L'\psi = f$. Обернений до L оператор L' будемо позначати символом L^{-1} .

Можна довести, що необхідно і достатньо умовою існування оператора, оберненого до L , є вимога, щоб рівняння

$$Lf = 0$$

мало лише тривіальний розв'язок $f = 0$

Оператор, що переводить кожний елемент множини функцій, на якій він визначений, у себе самого, називається одиничним (або тотожнім).

Зі всіх можливих множин функцій, заданих у певній області змінії їх аргументів, виділімо множини, характерні тим, що коли множина містить функції $\varphi(u)$ та $\psi(u)$, то вона містить також і функцію $a\varphi(u) + b\psi(u)$, де a та b — довільні комплексні сталі. Такі множини називаються лінійними.

Будемо розглядати особливий тип операторів, а саме — лінійні оператори. Оператор L називається лінійним, якщо він визначений на лінійній множині та коли виконується умова:

$$L[c_1\psi_1 + c_2\psi_2] = c_1L\psi_1 + c_2L\psi_2, \quad (1.2)$$

де ψ_1, ψ_2 — довільні функції з області визначення оператора, а c_1, c_2 — сталі.

Будуватимемо квантову механіку в такий спосіб, що кожній динамічний змінний (наприклад, енергії, імпульсу і т. і.) приведемо у відповідність певний лінійний оператор. У представленні фізичних величин лінійними операторами полягає перше основне припущення — постулат квантової механіки.

Розглянемо коротко деякі питання, зв'язані з теорією лінійних операторів. Нехай оператор L діє на функції від непереривної змінної (наприклад, на функції одної чи декількох координат). Для деяких лінійних операторів може мати місце інтегральне представлення такого вигляду:

$$L\psi(x) = \int_a^b L(x,s)\psi(s) ds, \quad (1.3)$$

де $L(x,s)$ — задана функція двох змінних (x,s) . Цю функцію $L(x,s)$ називають звичайно ядром оператора L . Оператори, що мають ядро, докладно вивчаються в теорії інтегральних рівнянь. У випадку (1.3) можна сказати,

що оператор L визначений через своє ядро. Якщо розглядаються функції від дискретної змінної $\varphi(t_n)$, або, коротше, φ_n (перенумерувавши всі значення дискретної змінної t , ми можем розглядати функцію φ як функцію індексу m : φ_m), то може бути, що результат дії лінійного оператора на функцію φ_n записується у вигляді:

$$L\varphi_n = \sum_m L_{nm} \varphi_m, \quad (1.4)$$

де L_{nm} — задані числа. Сукупність коефіцієнтів L_{nm} становить матрицю оператора L . Можна говорити, що оператор L визначений через свою матрицю.

Спряжені оператори

Кожному лінійному оператору можна привести у відповідність за допомогою певного функціонального рівняння інший оператор L^+ , який називається спряженим до першого. За означенням, оператор, спряжений до даного, задоволяє такому функціональному рівнянню (рискою позначено комплексну спряженість)

$$\int \{\bar{g}(Lf) - (\overline{L^+g}) f\} d\tau = 0, \quad (1.5)$$

де g та f — довільні функції непереривних аргументів із спільної області означення операторів L і L^+ , що задоволяють умові існування інтегралів, які входять у (1.5), та певним граничним умовам¹. При розгляді функцій дискретних змінних в означенні (1.5) інтеграл замінюється сумою по всіх значеннях цих змінних. Якщо спряжений оператор L^+ співпадає з самим оператором L , то оператор L звуться самоспряженім.

Розглянемо випадок непереривної незалежної змінної та використаємо інтегральне представлення (1.3)

$$Lf(x) = \int_a^b L(x, \xi) f(\xi) d\xi.$$

Позначаючи ядро спряженого оператора через $L^+(x, \xi)$, підставимо відповідні інтегральні представлення у (1.5) (для простоти розглядаємо випадок одної змінної x). (1.5) можна записати у вигляді

$$\int \bar{g}(x) Lf(x) dx = \int (\overline{L^+g(\xi)}) f(\xi) d\xi$$

і після підстановки маємо

$$\iint \left\{ L(x, \xi) - \overline{L^+(\xi, x)} \right\} \bar{g}(x) f(\xi) dx d\xi = 0,$$

¹Введення спряженого оператора є взагалі більш тонким питанням, зв'язаним з тим, чи виконується для оператора L умова:

$$\int |L\varphi|^2 d\tau \leq C \int |\varphi|^2 d\tau.$$

$$C = \text{const} \quad (\text{див. далі})$$

або, завдяки довільності функцій g та f ,

$$L^+(x, \xi) = \overline{L(\xi, x)}. \quad (1.6)$$

Умова самоспряженості оператора L веде до такої властивості його ядра:

$$L(x, \xi) = \overline{L(\xi, x)}. \quad (1.7)$$

Аналогічні формули мають місце у випадку декількох незалежних змінних. У випадку дискретної незалежності змінної, маємо

$$Lf_n = \sum_m L_{nm} f_m,$$

і умова (1.5) може бути записана так:

$$\sum_n \bar{g}_n (Lf_n) = \sum_m (\overline{L^+ g_m}) f_m.$$

Після підстановки матимемо

$$\sum_{m,n} (L_{nm} - \overline{L_{mn}^+}) \bar{g}_n f_n = 0,$$

де через L_{mn}^+ позначені елементи матриці спряженого оператора. Звідси випливає, що

$$L_{mn}^+ = \overline{L_{nm}}. \quad (1.8)$$

Для самоспряженості оператора необхідно ѹ досить, щоб для елементів його матриці мало місце співвідношення

$$L_{mn} = \overline{L_{nm}}. \quad (1.9)$$

Матриці з властивостями (1.9) називаються ермітовими. Зауважимо, що оператор, обернений до самоспряженого, теж самоспряжений.

Маючи довільний оператор M , ми можемо завжди побудувати самоспряженій оператор L :

$$\frac{M + M^+}{2} = L.$$

L є самоспряженним, оскільки $(M^+)^+ = M$. Ця побудова нагадує побудову дійсної частини комплексного числа $ReC = \frac{C+\bar{C}}{2}$.

Розглянемо ще оператор

$$\frac{M - M^+}{2} = K,$$

$$K^+ = \frac{M^+ - (M^+)^+}{2} = \frac{M^+ - M}{2} = -K.$$

Цей оператор антисамоспряженний. З нього можна зробити самоспряженій множенням на ai , де a дійсне число. Отже, будь-який оператор M можна записати у вигляді:

$$M = \frac{M + M^+}{2} + i \left(\frac{M - M^+}{2i} \right) = L + iN,$$

де L і $N = \frac{M - M^+}{2i}$ самоспряжені. Якщо виконується умова

$$\int |L\varphi|^2 d\tau \leq C \int |\varphi|^2 d\tau,$$

то оператор називається обмеженим, і рівняння (1.5), що визначає спряжений оператор, повинно виконуватись для довільних, функцій g та f з області його означення. Поняття спряженості у цьому випадку є взаємним. У випадку необмеженого оператора рівняння (1.5) залишається в силі, але, наприклад, g вже не буде довільним елементом, поняття спряженості перестає бути взаємним (область означення оператора L^+ не співпадає з областю означення оператора L). Не маючи можливості розвинути тут строгу теорію лінійних операторів, ми в дальшому будемо вважати, що всі необхідні умови для відповідних перетворень і дій є виконаними, спеціально деталізуючи питання лише в разі необхідності.

Глибокий розгляд математичних проблем квантової механіки в зв'язку з теорією функціональних гільбертових просторів подається у книзі Неймана¹.

В зв'язку з тим, що у квантовій механіці ми матимемо справу з функціями, область визначення яких може бути безмежна, вкажемо, що умова квадратичної інтегруваності двох функцій f та g на спільній області їх визначення G , тобто умова збіжності інтегралів $\int_G |f|^2 d\tau$, $\int_G |g|^2 d\tau$, веде до абсолютної збіжності інтеграла $\int_G fg d\tau$ та до квадратичної інтегруваності кожної лінійної комбінації цих функцій в тій самій області.

Сума та добуток операторів

Сумою та добутком операторів L та M називаються відповідно оператори

$$(L + M)\psi = L\psi + M\psi \quad (1.10)$$

та

$$LM\psi = L(M\psi) \quad (1.11)$$

тобто добуток двох операторів є оператором послідовного застосування до функції обох операторів-множників в тому порядку, в якому вони стоять у символі добутку. Добутки LM та ML є, в загальному випадку, різними операторами. Оператор добутку залежить від порядку множників.

Розглянемо, наприклад, два оператори $L\psi = \frac{\partial \psi}{\partial x}$, $M\psi = f(x)\psi(x)$ де $f(x)$ — задана функція. Маємо

$$(LM - ML)\psi = \frac{\partial}{\partial x} f(x)\psi(x) - f(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) = \frac{\partial f}{\partial x} \psi,$$

або символічно

$$LM - ML = \frac{\partial f}{\partial x}. \quad (1.12)$$

Якщо $f(x) = x$, то $LM - ML = 1$, де одиниця означає одиничний оператор — оператор множення на одиницю. В частинному випадку може бути, що оператор добутку не залежить від порядку множників. Тоді кажуть, що

¹J. v. Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, J. Springer, Berlin (1932); про визначення гільбертового простору див. додаток № 1.

ці оператори комутують (переставляються) між собою. Прикладами таких операторів можуть бути два оператори множення на різні функції від незалежних змінних, диференціювання по двох різних незалежних змінних.

Знайдемо оператор, спряжений до добутку KL . Запишемо означення (1.5)

$$\int \bar{g}KLf d\tau = \int \overline{[(KL)^+g]}f d\tau.$$

Використовуючи означення оператора K^+ , ліву частину цієї рівності запишемо так:

$$\int \bar{g}K(Lf) d\tau = \int \overline{(K^+g)}Lf d\tau.$$

і далі:

$$\int \overline{(K^+g)}Lf d\tau = \int \overline{[L^+(K^+g)]}f d\tau,$$

за визначенням оператора L^+ .

Тобто,

$$\int \bar{g}KLf d\tau = \int \overline{(L^+K^+g)}f d\tau.$$

Порівнюючи цей вираз з означенням спряженого оператора, маємо

$$(KL)^+ = L^+K^+. \quad (1.13)$$

Нехай два оператори L і K мають ядра

$$L\psi = \int L(x, \xi)\psi(\xi) d\xi, \quad K\psi = \int K(x, \xi)\psi(\xi) d\xi.$$

Запишемо добуток:

$$KL\psi(x) = \int K(x, \xi')\psi'(\xi') d\xi', \quad \psi'(\xi') = L\psi(\xi').$$

Тоді, оскільки

$$\psi'(\xi') = L\psi(\xi') = \int L(\xi', \xi)\psi(\xi) d\xi,$$

маємо

$$KL\psi(x) = \iint K(x, \xi')L(\xi', \xi)\psi(\xi) d\xi d\xi',$$

або, ввівши позначення

$$KL(x, \xi) = \int K(x, \xi')L(\xi', \xi) d\xi', \quad (1.14)$$

можемо записати

$$KL\psi(x) = \int KL(x, \xi)\psi(\xi) d\xi. \quad (1.15)$$

Звідси випливає, що добуток KL має ядро, визначене формулою (1.14). Якщо оператори діють на функції дискретної змінної, то відповідно

$$(L\psi)_n = \sum_i L_{ni}\psi_i, \quad (K\psi)_m = \sum_j K_{mj}\psi_j,$$

$$(KL\psi)_n = (K\psi')_n = \sum_j K_{nj} \psi'_j = \sum_j K_{nj} \sum_i L_{ji} \psi_i = \sum_{ji} K_{nj} L_{ji} \psi_i.$$

Оскільки

$$(KL)_{ni} = \sum_j K_{nj} L_{ji}, \quad (1.16)$$

маємо

$$(KL\psi)_n = \sum_i (KL)_{ni} \psi_i. \quad (1.17)$$

Матриця оператора добутку визначається формулою (1.16), яка є відомим правилом добутку матриць. Для добутків оператора на самого себе прийняті позначення:

$$LL = L^2, \quad LL^2 = L^3, \dots, \quad LL^{n-1} = L^n; \quad L^m L^n = L^{m+n}$$

Коли для деякого оператора L мають місце рівності

$$LL^+ = 1, \quad L^+L = 1,$$

тобто

$$L^+ = L^{-1}, \quad (1.18)$$

то такий оператор називають унітарним.

§ 2. Власні значення та власні функції операторів

Сформулюємо проблему в теорії операторів, до якої, як ми побачимо далі, зводиться широкий клас задач квантової механіки. Розглянемо рівняння

$$L\psi = \lambda\psi \quad (2.1)$$

для самоспряженого оператора L при граничних умовах, які задовольняються при $\psi = 0$. Сформульована однорідна проблема має нетривіальні розв'язки, взагалі кажучи, лише при деяких значеннях параметра λ . Сукупність цих особливих значень λ ми будемо називати спектром оператора L . Кожне з цих значень λ називається власним значенням оператора L , а відповідні розв'язки рівняння (2.1) називаються власними функціями¹. Спектр власних значень може бути дискретним рядом чисел $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ або задаватись всіма числами з деякого інтервалу. В першому випадку ми будемо говорити про дискретний спектр власних значень, а в другому про суцільний (непереривний) спектр.

Можна показати, що коли власне значення λ належить до дискретного спектра, то рівняння (2.1) має розв'язок, для якого $\int \bar{\psi} \psi d\tau$, взятий по всій області зміні незалежних змінних, збігається. Для власних функцій непереривного спектра ця теорема не має місця і $\int \bar{\psi} \psi d\tau$, взагалі кажучи, розбіжний.

Спектр власних значень самоспряженого оператора повністю вичерпується поданими вище характеристиками.

Доведемо, що власні значення самоспряженого оператора є дійсними числами. Розглянемо рівняння (2.1) для певного власного значення та

¹В математичній літературі прийняті дещо інші назви та означення.

відповідної власної функції. Помножимо обидві частини рівності на $\bar{\psi}$ та проінтегруємо по всій області зміни аргументів. В результаті дістанемо:

$$\int \bar{\psi} L\psi d\tau = \lambda \int \bar{\psi} \psi d\tau$$

або

$$\lambda = \frac{\int \bar{\psi} L\psi d\tau}{\int \bar{\psi} \psi d\tau}. \quad (2.2)$$

Для доведення того, що λ — дійсне число, досить показати, що уявна частина чисельника у виразі для λ дорівнює нульові, а це випливає з умови самоспряженості оператора L :

$$\frac{1}{2i} \int (\bar{\psi} L\psi - (\overline{L\psi}) \psi) d\tau = 0. \quad (2.3)$$

Тепер ми можемо сформулювати другий постулат квантової механіки. *Вимірювані на досліді значення фізичної величини, що характеризується оператором L , повинні співпадати із власними значеннями цього оператора. Спектр величини співпадає із спектром оператора цієї величини.*

Звідси випливає, що оператор, який представляє фізичну величину в квантовій механіці, повинен мати дійсні власні значення, тобто повинен бути самоспряженим оператором.

Тому в далішому ми будемо розглядати лише лінійні самоспряжені оператори.

Ортогональність та нормування власних функцій

Розглянемо спочатку оператор з дискретним спектром власних значень. Нехай кожному власному значенню відповідає лише одна власна функція, тоді рівняння для випадку двох різних власних значень λ_n та λ_m можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned} L\psi_m &= \lambda_m \psi_m, \\ \overline{L\psi_n} &= \lambda_n \overline{\psi}_n. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Помножимо перше рівняння на $\bar{\psi}_n$, а друге — на ψ_m , віднімемо одне від другого і після цього проінтегруємо лівий та правий боки одержаної рівності по всій області зміни аргументів. Одержано

$$\int \{\bar{\psi}_n L\psi_m - \psi_m (\overline{L\psi_n})\} d\tau = (\lambda_m - \lambda_n) \int \bar{\psi}_n \psi_m d\tau. \quad (2.5)$$

За умовою самоспряженості оператора L , лівий бік цієї рівності обертається в нуль, тобто

$$(\lambda_m - \lambda_n) \int \bar{\psi}_n \psi_m d\tau = 0, \quad (2.6)$$

і оскільки, за умовою, $\lambda_m \neq \lambda_n$, то

$$\int \bar{\psi}_n \psi_m d\tau = 0 \quad (2.7)$$

при $n \neq m$.

Одержане співвідношення носить назву умови ортогональності.

Оскільки власні функції як розв'язки однорідного рівняння визначаються з точністю до сталого множника, то на них можна накласти умову

$$\int \bar{\psi}_n \psi_n d\tau = 1. \quad (2.8)$$

Ця умова називається умовою нормування. Нормовані функції визначаються не цілком однозначно, оскільки умова нормування визначає лише модуль комплексного нормувального множника, залишаючи довільною його фазу $e^{i\gamma_n}$, де γ_n — дійсне число.

Заданому власному значенню може, взагалі кажучи, відповідати не одна, а декілька власних функцій — лінійно незалежних розв'язків рівняння (2.1). В цьому випадку власні значення називаються кратними (випадок виродження), в той час як у випадку, розглянутому вище, власні значення називаються простими (невироджений випадок).

Нехай для власного значення λ_n ми маємо N незалежних розв'язків рівняння (2.1). Тоді кратність власного значення $\lambda_n - N(n)$.

З лінійності основного рівняння (2.1) випливає, що коли

$$\psi_{n_1}, \psi_{n_2}, \dots, \psi_{n_N} \quad (2.9)$$

є лінійно незалежними розв'язками, які відповідають власному значенню λ_n , то будь-яка лінійна комбінація цих розв'язків

$$\psi_k = \sum_{i=1}^N a_{ki} \psi_{ni} \quad (2.10)$$

теж є розв'язком для того самого власного значення.

У випадку виродження доведена вище теорема про ортогональність власних функцій не має місця, але якщо функції ψ_{ni} не ортогональні між собою, їх завжди можна заступити такими лінійними комбінаціями, які будуть ортогональні та нормовані. Кількість невідомих коефіцієнтів лінійного перетворення та кількість рівнянь, що записують умови ортогональності та нормування, дорівнює N^2 . Це перетворення практично зручно зробити хоча б так.

Візьмемо першу функцію з послідовності (2.9) та пронормуємо її. Приймемо що нормовану функцію за першу функцію $\psi_k \rightarrow \psi_1$. Потім створимо лінійну комбінацію

$$\psi_2 = a_{21} \psi_{n_1} + a_{22} \psi_{n_2}$$

і знайдемо коефіцієнти з рівнянь

$$\int \bar{\psi}_2 \psi_2 d\tau = \int (\bar{a}_{21} \bar{\psi}_{n_1} + \bar{a}_{22} \bar{\psi}_{n_2}) (a_{21} \psi_{n_1} + a_{22} \psi_{n_2}) d\tau = 1,$$

$$\int \bar{\psi}_1 \psi_2 d\tau = \int \bar{\psi}_1 (a_{21} \psi_{n_1} + a_{22} \psi_{n_2}) d\tau = 0.$$

Далі створимо комбінацію

$$\psi_3 = a_{31} \psi_{n_1} + a_{32} \psi_{n_2} + a_{33} \psi_{n_3}$$

та визначимо a_{31} , a_{32} і a_{33} з рівнянь

$$\int \bar{\psi}_3 \psi_3 d\tau = 1, \quad \int \bar{\psi}_1 \psi_3 d\tau = 0, \quad \int \bar{\psi}_2 \psi_3 d\tau = 0 \quad \text{i т. д.}$$

Продовжуючи цю процедуру, ми знайдемо нормовані та ортогональні функції

$$\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_N.$$

Будемо вважати, що у випадку кратних власних значень ортогоналізація функцій завжди пророблена. Тоді для дискретного спектра власних значень в загальному випадку можна записати умову ортогональності та нормування

$$\int \bar{\psi}_m \psi_n d\tau = \delta_{mn}, \quad (2.11)$$

де

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 0, & m \neq n \\ 1, & m = n \end{cases} \quad (\text{символ Кронекера}).$$

Ортогональні та нормовані функції можна в разі потреби замінити їх лінійними комбінаціями, не порушуючи ортонормованості системи нових функцій. Для цього треба лише коефіцієнти лінійного перетворення підпорядкувати відповідним умовам «ортогональності». Дійсно, запишемо умови ортогональності та нормування (ортонормованості) для систем функцій ψ'_n

$$\int \bar{\psi}'_m \psi'_n d\tau = \delta_{mn},$$

де $\psi'_n = \sum_i b_{ni} \psi_i$, а ψ_i — система первісних ортонормованих функцій.

Маємо

$$\int \bar{\psi}'_m \psi'_n d\tau = \sum_{i,j} \bar{b}_{mj} b_{ni} \int \bar{\psi}_j \psi_i d\tau = \delta_{mn},$$

або

$$\sum_{i,j} \bar{b}_{mj} b_{ni} \delta_{ji} = \delta_{mn},$$

$$\sum_i \bar{b}_{mi} b_{ni} = \delta_{mn}. \quad (2.12)$$

Це рівняння дає умову, якій треба підпорядкувати коефіцієнти перетворення.

Матриця, елементи якої задовольняють умові (2.12), називається унітарною. Таким чином, у випадку кратних власних значень власна функція визначається з точністю до унітарного лінійного перетворення.

Розглянемо тепер випадок суцільного спектра власних значень.

Цей випадок вимагає спеціального розгляду, оскільки інтеграл нормування $\int \bar{\psi} \psi d\tau$, взагалі кажучи, є розбіжним.

Запишемо рівняння на власні значення та власні функції у вигляді

$$L\psi(x, \lambda) = \lambda\psi(x, \lambda), \quad (2.13)$$

де $\psi(x, \lambda)$ є власного функцією оператора L для власного значення λ з непереривного спектра. Пройнтегруємо тепер обидві частини цього рівняння по λ в межах $\lambda_1, \lambda_1 + \Delta\lambda_1$.

$$L \int_{\lambda_1}^{\lambda_1 + \Delta\lambda_1} \psi(x, \lambda) d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_1 + \Delta\lambda_1} \lambda \psi(x, \lambda) d\lambda. \quad (2.14)$$

Введемо так званий власний диференціал:

$$\Delta\psi(x, \lambda_1) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_1 + \Delta\lambda_1} \psi(x, \lambda) d\lambda. \quad (2.15)$$

Тоді

$$L\Delta\psi(x, \lambda_1) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_1 + \Delta\lambda_1} \lambda \psi(x, \lambda) d\lambda. \quad (2.16)$$

При інтегруванні рівняння (2.13) по λ в іншому інтервалі $\lambda_2, \lambda_2 + \Delta\lambda_2$ одержимо аналогічно

$$L\Delta\psi(x, \lambda_2) = \int_{\lambda_2}^{\lambda_2 + \Delta\lambda_2} \mu \psi(x, \mu) d\mu. \quad (2.17)$$

Помножимо (2.16) на $\overline{\Delta\psi(x, \lambda_2)}$, а рівняння, комплексно спряжене до (2.17), помножимо на $\Delta\psi(x, \lambda_1)$, віднімемо результати та проінтегруємо по всій області зміни незалежної змінної x . Тоді матимемо

$$\begin{aligned} & \int d\tau \left\{ \overline{\Delta\psi(x, \lambda_2)} L\Delta\psi(x, \lambda_1) - \left[\overline{L\Delta\psi(x, \lambda_2)} \right] \Delta\psi(x, \lambda_1) \right\} = \\ &= \int d\tau \int_{\lambda_1}^{\lambda_1 + \Delta\lambda_1} \int_{\lambda_2}^{\lambda_2 + \Delta\lambda_2} (\lambda - \mu) \overline{\psi}(x, \mu) \psi(x, \lambda) d\lambda d\mu. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Завдяки самоспряженості оператора L , лівий бік (2.18) обертається в нуль. Отже,

$$\int d\tau \int_{\lambda_1}^{\lambda_1 + \Delta\lambda_1} \int_{\lambda_2}^{\lambda_2 + \Delta\lambda_2} (\lambda - \mu) \overline{\psi}(x, \mu) \psi(x, \lambda) d\lambda d\mu = 0.$$

Припустімо, що інтервали $\Delta\lambda_1$ та $\Delta\lambda_2$ не накладаються та є безмежно малими. Тоді з точністю до безмежно малих можна замінити $\lambda - \mu$ на $\lambda_1 - \lambda_2 \neq 0$. Одержано

$$\int \overline{\Delta\psi(x, \lambda_2)} \Delta\psi(x, \lambda_1) d\tau = 0. \quad (2.19)$$

Таким чином, якщо інтервали не перекриваються, власні диференціали ортогональні¹.

Розглянемо тепер випадок, коли малі інтервали $\Delta\lambda_1$ і $\Delta\lambda_2$ співпадають, та розглянемо інтеграл

$$J = \int \overline{\Delta\psi(x, \lambda)} \Delta\psi(x, \lambda) d\tau. \quad (2.20)$$

Цей інтеграл не змінить свого значення, якщо до нього додати інтеграл

$$\int \overline{\Delta\psi(x, \lambda)} \left[\int_{\lambda_1}^{\lambda} \psi(x, \lambda) d\lambda \right] d\tau + \int \overline{\Delta\psi(x, \lambda)} \left[\int_{\lambda+\Delta\lambda}^{\lambda_2} \psi(x, \lambda) d\lambda \right] d\tau,$$

де числа λ_1 та λ_2 вибрані так, що інтервал $\Delta\lambda$ лежить всередині відтинку (λ_1, λ_2) , бо, на підставі доведеної ортогональності власних диференціалів для різних інтервалів, цей додаток дорівнює нулеві. Тоді маємо

$$J = \int \overline{\Delta\psi(x, \lambda)} \left[\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \psi(x, \lambda) d\lambda \right] d\tau. \quad (2.21)$$

Отже, інтеграл J є величиною першого порядку малості відносно $\Delta\lambda$, і його можна нормувати так, щоб

$$\lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\lambda} \int |\Delta\psi(x, \lambda)|^2 d\tau = 1. \quad (2.22)$$

Одержана умова і є умовою нормування у суцільному спектрі власних значень.

Умова нормування у суцільному спектрі може бути сформульована і без явного застосування власних диференціалів, а за допомогою так званої дельта-функції Дірака.

Об'єднаємо формули (2.19) і (2.22):

$$\int \overline{\Delta\psi(x, \lambda_2)} \Delta\psi(x, \lambda_1) d\tau = \begin{cases} \Delta\lambda_1 \\ 0 \end{cases} \quad (2.23)$$

в залежності від того, чи накладаються чи не накладаються інтервали $\lambda_1, \lambda_1 + \Delta\lambda_1$ і $\lambda_2, \lambda_2 + \Delta\lambda_2$.

Звільнімося від інтегрування по λ_1 , що міститься у виразі власного диференціала $\Delta\psi(x, \lambda_1)$. Тоді

$$\int \overline{\Delta\psi(x, \lambda_2)} \psi(x, \lambda) d\tau = \begin{cases} 1 \\ 0. \end{cases} \quad (2.24)$$

¹ Якщо ввести функцію $F(x, \lambda) = \int_{\lambda_0}^{\lambda} \psi(x, \lambda) d\lambda$, то

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_1 + \Delta\lambda_1} \psi(x, \lambda) d\lambda = \int_{\lambda_0}^{\lambda_1 + \Delta\lambda_1} \psi(x, \lambda) d\lambda - \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \psi(x, \lambda) d\lambda = F(x, \lambda_1 + \Delta\lambda_1) - F(x, \lambda_1) = \Delta_1 F(x, \lambda),$$

де $\Delta_k F(x, \lambda) = F(x, \lambda_k + \Delta\lambda_k) - F(x, \lambda_k)$ є власний диференціал, записаний у явній формі.

Розкриємо тепер вираз для $\overline{\Delta\psi(x, \lambda_2)}$ та змінимо порядок інтегрування по $d\tau$ і $d\lambda'$

$$\int_{\lambda_2}^{\lambda_2 + \Delta\lambda_2} d\lambda' \int \psi(x, \lambda) \bar{\psi}(x, \lambda') d\tau = \begin{cases} 1 \\ 0. \end{cases} \quad (2.25)$$

Введемо позначення

$$\int \bar{\psi}(x, \lambda') \psi(x, \lambda) d\tau = \delta(\lambda' - \lambda). \quad (2.26)$$

Тоді з попередньої рівності випливає, що введена величина $\delta(\lambda' - \lambda)$ повинна задовольняти вимозі

$$\int_{\lambda_2}^{\lambda_2 + \Delta\lambda_2} \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda' = \begin{cases} 1 \\ 0, \end{cases} \quad (2.27)$$

залежно від того, чи лежить точка $\lambda' = \lambda$ в середині інтервалу інтегрування, чи зовні його.

Таким чином, умова ортогональності та нормування може бути сформульована для самих функцій неперервного спектра за допомогою δ -функції. Формула (2.26) дає цю умову:

$$\int \bar{\psi}(x, \lambda') \psi(x, \lambda) d\tau = \delta(\lambda' - \lambda)$$

Формула (2.26) може бути спільною для дискретного і непереривного спектрів, якщо в першому випадку δ -функцію дискретного аргументу ототожнити із символом Кронекера $\delta_{\lambda\lambda'}$.

Дельта-функція Дірака

Введена виразом (2.27) так звана δ -функція, тобто функція, що визначається двома умовами: $\delta(x) = 0$, коли $x \neq 0$ і $\int \delta(x) dx = 1$, коли область інтегрування містить точку $x = 0$, є функцією особливого типу, що належить до так званих узагальнених функцій¹.

1

Створення апарату узагальнених функцій стимулювалось їх фізичним застосуванням. Першими роботами в цьому напрямку були роботи Н. М. Гюнтера, у яких невідомими були не функції точки, а функції області. Далі кроки були зроблені С. Л. Соболевим. Систематична теорія знайшла розвиток в роботах французького математика Л. Шварца.

Узагальненою функцією називається лінійний непереривний функціонал в деяком основному просторі. На відміну від звичайних функцій, узагальнені функції у своєму визначенні включають вибір основного простору. Узагальнені функції включають у себе звичайні функції. Останні ототожнюються з так званими регулярними функціоналами. Лінійний непереривний функціонал, який задається формулою

$$(F, \varphi) = \int_R f(x) \varphi(x) dx,$$

Одним з можливих конкретних представлень δ -функції може бути вираз її через множник Діріхле:

$$\delta(x) = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{\sin kx}{\pi x} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 kx}{\pi x^2 k}. \quad (2.28)$$

Права частина дійсно має всі властивості δ -функції і при $x = 0$ вона обертається у безмежність, а інтеграл по оточенню точки $x = 0$ дорівнює одиниці, характер осциляції при $|x| > 0$ показує, що весь вклад в цей інтеграл дає безмежно мале оточення точки $x = 0$. На підставі визначення δ -функції можуть бути знайдені її властивості. Так, наприклад, для функції $f(x)$ досить гладкої, легко довести рівність

$$\int_a^b f(x') \delta(x' - x) dx' = f(x), \quad (2.29)$$

розділяючи інтервал (a, b) на малі частини так, щоб в кожній частині можна було внести $f(x')$ за знак інтеграла, та використовуючи означення δ -функції.

Наведемо без виведення деякі прості властивості δ -функції¹

$$\begin{aligned} \delta(x) &= \delta(-x); \quad \delta'(x) = -\delta'(-x); \quad x\delta(x) = 0; \quad x\delta'(x) = -\delta(x); \\ \delta(ax) &= \frac{\delta(x)}{a} (a > 0); \quad \delta(x^2 - a^2) = (2a)^{-1} [\delta(x - a) + \delta(x + a)] (a > 0); \\ \int \delta(a - x)\delta(x - b)dx &= \delta(a - b), \quad f(x)\delta(x - a) = f(a)\delta(x - a). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Завдяки сингулярності δ -функції вирази, що містять δ -функції, мають безпосередній зміст лише в зв'язку з дальшим інтегруванням по аргументах δ -функції. Зазначимо, що умова (2.26) показує розбіжність інтеграла $\int |\psi(x, \lambda)|^2 d\tau$ для непереривного спектра.

Повні (замкнені) системи функцій

Розглянемо нормовані власні функції оператора з дискретним спектром $\psi_n(x)$ та запишемо для довільної функції $f(x)$ з інтегрувальним квадратом розклад:

$$f(x) = \sum_{k=0}^n a_k \psi_k(x) + R_n(x). \quad (2.31)$$

де $f(x)$ — фіксована, інтегрувальна в кожній скінченній області $G \subset R$ (локально інтегрувальна) функція, а $\varphi(x)$ — функції основного простору, називається регулярним і ототожнюється із звичайною функцією $f(x)$. Узагальнені функції, які не приводяться до такої форми, називаються сінгулярними. Дельта-функція належить до останніх. З теорією узагальнених функцій можна познайомитись по книзі: И. Гальперин, Введение в теорию обобщенных функций, ИЛ, М. (1954), а більш фундаментально по книзі: И. М. Гельфанд и Г. Е. Шилов, Пространства основных и обобщенных функций (Обобщенные функции, вып. 2), Физматгиз, 1958; див. також вип. 1.

¹ Виведення див. Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, 1957. Д. Иваненко, А. Соколов, Классическая теория поля, ГИТГЛ, 1949.

Доберемо коефіцієнти a_k так, щоб при будь-якому фіксованому n сума $\sum_{k=0}^n a_k \psi_k(x)$ давала найкращу апроксимацію функції $f(x)$. За міру відхилення приймемо

$$\rho_n = \int |R_n(x)|^2 dx = \int \left| f(x) - \sum_{k=0}^n a_k \psi_k(x) \right|^2 dx. \quad (2.32)$$

Враховуючи ортогональність власних функцій ψ_k , маємо

$$\rho_n = \int |f(x)|^2 dx - \sum_{k=0}^n a_k \int \bar{f}(x) \psi_k(x) dx - \sum_{k=0}^n \bar{a}_k \int f(x) \bar{\psi}_k(x) dx + \sum_{k=0}^n \bar{a}_k a_k. \quad (2.33)$$

Будемо шукати мінімум ρ_n відносно коефіцієнтів a_k . Для цього треба диференціювати (2.33) по a_k та \bar{a}_k як по незалежних величинах, бо a_k — комплексні числа. Вираховуючи похідну $\frac{\partial \rho_n}{\partial a_k}$ та прирівнюючи її до нуля, одержуємо формулу

$$a_k = \int \bar{\psi}_k(x) f(x) dx, \quad (2.34)$$

що визначає коефіцієнти a_k . При цих значеннях a_k та відповідних значеннях \bar{a}_k для ρ_n одержуємо вираз

$$\rho_n = \int |f(x)|^2 dx - \sum_{k=0}^n |a_k|^2 \geq 0$$

. Отже, для будь-якого n

$$\int |f(x)|^2 dx \geq \sum_{k=0}^n |a_k|^2. \quad (2.35)$$

Якщо для довільної функції з інтегрувальним квадратом має місце рівність

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \rho_n = 0, \text{ або } \sum_{k=0}^n |a_k|^2 = \int |f(x)|^2 dx, \quad (2.36)$$

то система функцій $\psi_n(x)$ називається повного (замкненою). Це означає, що не можна знайти такої функції $f(x)$, яка була б ортогональною до всіх $\psi_k(x)$ (крім $f(x) \equiv 0$, можливо, за винятком окремих точок).

Таким чином, у випадку повноти системи функцій $\psi_k(x)$ маємо точний розклад

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \psi_n(x), \quad (2.37)$$

де $a_n = \int \bar{\psi}_n(x) f(x) dx$.

Цей результат є так званою теоремою повноти (замкненості). Коли ми розглядаємо розклад двох функцій $f(x)$ та $\varphi(x)$ по замкненій системі функцій $\psi(x)$, то має місце узагальнення (2.36)

$$\int \bar{f}(x) \varphi(x) dx = \sum_{n=0}^{\infty} \bar{a}_n b_n, \quad (2.38)$$

де a_n та b_n — відповідні коефіцієнти розкладу. Формула (2.37) має силу як у випадку простих власних значень оператора, по власних функціях якого виконується розклад, так і у випадку кратних власних значень, тільки треба записати її більш детально

$$f(x) = \sum_n^{\infty} \sum_{i=1}^{N(n)} a_{ni} \psi_{ni}(x), \quad (2.39)$$

де $N(n)$ — порядок виродження відповідного власного значення.

У випадку непереривного спектра властивістю ортогональності та нормування володіють власні диференціали:

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta\lambda}} \Delta\psi(x, \lambda).$$

Умова замкненості веде до розкладу

$$f(x) = \sum_{\lambda} a(\lambda) \frac{1}{\sqrt{\Delta\lambda}} \Delta\psi(x, \lambda), \quad a(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{\Delta\lambda}} \int \overline{\Delta\psi(x, \lambda)} f(x) dx. \quad (2.40)$$

Маючи на увазі граничний перехід $\Delta\lambda \rightarrow 0$, запишемо власний диференціал $\Delta\psi(x, \lambda)$ в такому вигляді:

$$\Delta\psi(x, \lambda) = \int_{\lambda_0}^{\lambda + \Delta\lambda} \psi(x, \lambda) d\lambda - \int_{\lambda_0}^{\lambda} \psi(x, \lambda) d\lambda = F(x, \lambda + \Delta\lambda) - F(x, \lambda) = \Delta F(x, \lambda).$$

Вважаючи функцію $F(x, \lambda)$ непереривною з обмеженою похідною (відносно λ), покладемо з точністю до безмежно малих вищого порядку

$$\Delta F(x, \lambda) = \frac{\partial F}{\partial \lambda} \Delta\lambda = \psi(x, \lambda) \Delta\lambda.$$

Тоді

$$f(x) = \lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} \sum_{\lambda} \frac{a(\lambda)}{\sqrt{\Delta\lambda}} \psi(x, \lambda) \Delta\lambda = \lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} \sum_{\lambda} c(\lambda) \psi(x, \lambda) \Delta\lambda,$$

або, за визначенням інтегральної суми¹,

$$f(x) = \int c(\lambda) \psi(x, \lambda) d\lambda. \quad (2.41)$$

Притому з (2.40) випливає, що

$$c(\lambda) = \int \overline{\psi(x, \lambda)} f(x) dx. \quad (2.42)$$

¹Розклад у більш загальному випадку, коли функція $F(x, \lambda)$ не володіє використаними властивостями, записується за допомогою формалізму інтегралів Стільтъеса (див., наприклад, В. А. Фок, Начала квантової механіки, Кубуч, Л., 1932).

Для суцільного спектра формули теореми замкненості (2.36), (2.38) мають відповідно вигляд:

$$\int |f(x)|^2 dx = \int |c(\lambda)|^2 d\lambda, \quad (2.36a)$$

$$\int \bar{f}(x)\varphi(x) dx = \int \bar{c}(\lambda)b(\lambda) d\lambda. \quad (2.38a)$$

Коли, як це звичайно буває, спектр власних значень оператора складається з дискретної та суцільної частин, то формули для розвинення квадратично інтегрувальної функції $f(x)$ та теореми замкненості будуть містити суми по дискретній частині спектра та інтеграли по суцільній частині:

$$f(x) = \sum_n g_n \psi_n(x) + \int g(\lambda) \psi(x, \lambda) d\lambda, \quad (2.43)$$

$$\int |f(x)|^2 dx = \sum_n |g_n|^2 + \int |g(\lambda)|^2 d\lambda. \quad (2.44)$$

Можна довести, що система власних функцій широкого класу операторів (що охоплює самоспряжені оператори) є повного (замкненою) системою. Спираючись на це, ми в майбутньому зможемо завжди, в разі потреби, застосовувати розклад тих чи інших функцій по заданій системі власних функцій операторів фізичних величин.

§ 3. Канонічне перетворення

Кожній механічній величині ми приводимо у відповідність певний лінійний самоспряженій оператор, і тим самим кожний із запроваджених операторів набуває цілком певного фізичного змісту. В зв'язку з цим і ті функції, на які діють оператори, в межах квантової механіки повинні теж мати фізичне тлумачення. Якщо оператор репрезентує фізичну величину, яка вимірюється на досліді, то функція, на яку діє оператор, повинна в певний спосіб описувати стан заданої системи, з якою ми операємо у досліді. Не розглядаючи зараз цієї проблеми, зауважимо, що в зв'язку з тим, що вигляд оператора залежить від того, на функції від яких незалежних змінних він діє, постає питання про можливість переходу від одної системи незалежних змінних до другої. Цей перехід ми будемо називати канонічним перетворенням.

Розглянемо функцію $\psi(x)$, де через x позначена сукупність незалежних змінних. Розкладемо цю функцію по системі власних функцій $\varphi(x, \lambda)$ деякого оператора L з власними значеннями λ

$$\psi(x) = \sum_k c(\lambda_k) \varphi(x, \lambda_k) + \int c(\lambda) \varphi(x, \lambda) d\lambda, \quad (3.1)$$

де коефіцієнти $c(\lambda_k)$ та $c(\lambda)$ задаються загальною формuloю

$$c(\lambda) = \int \bar{\varphi}(x, \lambda) \psi(x) dx. \quad (3.2)$$

Задання всіх коефіцієнтів $c(\lambda)$ за (3.1) повністю визначає функцію $\psi(x)$. Отже, фізична суть, що описувалась функцією $\psi(x)$ у змінних x , з тою ж мірою повноти описується величиною $c(\lambda)$, розглядуваною як функція від λ (як дискретних, так і непереривних) у змінних λ . З теореми повноти (2.44) ми бачимо, що коли $\psi(x)$ була нормована, то нормованою є і $c(\lambda)$.

Рівноправність функцій $\psi(x)$ і $c(\lambda)$ підкреслюється і тим, що сукупність формул (3.1) і (3.2) може бути розглянута у оберненому сенсі, тобто (3.2) можна розглядати як розклад функції $c(\lambda)$ по замкненій системі функцій $\overline{\varphi(x, \lambda)}$, в якому коефіцієнтами є $\psi(x)$, що визначаються з (3.1).

Розглянемо тепер дію операторів. Застосуємо спершу до функції $\psi(x)$ оператор L , власними значеннями якого є нові змінні λ (по власних функціях якого викопано розклад (3.1)):

$$L\psi(x) = \sum_k c(\lambda_k) L\varphi(x, \lambda_k) + \int c(\lambda) L\varphi(x, \lambda) d\lambda,$$

але оскільки $\varphi(x, \lambda)$ є власні функції оператора L , маємо

$$L\psi(x) = \sum_k \lambda_k c(\lambda_k) \varphi(x, \lambda_k) + \int \lambda c(\lambda) \varphi(x, \lambda) d\lambda, \quad (3.3)$$

Ми бачимо, що застосуванню оператора L в змінних x , тобто переходу від $\psi(x)$ до $\psi'(x) = L\psi(x)$, відповідає в змінних λ перехід від $c(\lambda)$ до $c'(\lambda) = \lambda c(\lambda)$. Отже, оператор L в змінних, що є його власними значеннями, є оператором множення на ці власні значення. Вибір незалежних змінних у функціях, на які діє оператор, визначає певне представлення оператора; ми можемо сказати, що нам був заданий оператор L у x -представленні і ми знайшли оператор L у λ -представленні.

Ми одержали важливий висновок, що оператор незалежної змінної є оператором множення на цю незалежну змінну. Цей висновок є у цілковитій згоді із загальним правилом зіставлення фізичних величин і операторів, сформульованим раніше.

Розглянемо тепер оператор M , відмінний від L . Застосуємо його до обох боків розкладу (3.1):

$$M\psi(x) = \sum_k c(\lambda_k) M\varphi(x, \lambda_k) + \int c(\lambda) M\varphi(x, \lambda) d\lambda. \quad (3.4)$$

Записуючи функцію $M\varphi(x, \lambda)$ для будь-якого λ з дискретного або непереривного спектра, теж у вигляді розкладу за тою ж системою функцій:

$$M\varphi(x, \lambda) = \sum_n (\lambda_n | M | \lambda) \varphi(x, \lambda_n) + \int (\lambda' | M | \lambda) \varphi(x, \lambda') d\lambda', \quad (3.5)$$

де коефіцієнти розкладу

$$(\lambda_n | M | \lambda) = \int \overline{\varphi(x, \lambda_n)} M\varphi(x, \lambda) dx,$$

$$(\lambda' | M | \lambda) = \int \overline{\varphi(x, \lambda')} M\varphi(x, \lambda) dx,$$

і підставляючи цей розклад у (3.4), одержуємо:

$$M\psi(x) = \sum_k c'(\lambda_n)\varphi(x, \lambda_n) + \int c'(\lambda')\varphi(x, \lambda')d\lambda', \quad (3.6)$$

де

$$c'(\lambda) = Mc(\lambda) = \sum_n (\lambda|M|\lambda_n)c(\lambda_n) + \int (\lambda|M|\lambda')c(\lambda')d\lambda', \quad (3.7)$$

де під λ можна розуміти власні значення як дискретного, так і непереривного спектра.

Виходячи з наведених формул, легко показати, що власними функціями оператора M у змінних L є функції, комплексно спряжені до власних функцій оператора L у змінних M .

Оператор канонічного перетворення

Операцію канонічного перетворення, докладно розглянуту нами вище, можна символічно записати за допомогою спеціального оператора

$$\psi(x) = S(x, \lambda)c(\lambda). \quad (3.8)$$

Оператор $S(x, \lambda)$ переводить функцію одної змінної у функцію другої змінної, причому обидві функції, як зазначалося раніше, мають одну і ту саму фізичну суть — описують один і той же стан тої самої системи. Співвідношення такого ж змісту можна записати через оператор, обернений до оператора $S(x, \lambda)$, а саме:

$$c(\lambda) = S^{-1}(\lambda, x)\psi(x). \quad (3.9)$$

Доведемо, що оператор $S^{-1}(\lambda, x)$ співпадає із спряженим оператором $S^+(\lambda, x)$, тобто що оператор $S(\lambda, x)$ — унітарний.

Перш за все треба подати означення спряженого оператора для випадку функцій від різних змінних. Розглянемо поряд з функціями $\psi(x)$ та $c(\lambda)$ дві функції $\psi'(x)$ та $c'(\lambda)$, що зв'язані між собою тими самими співвідношеннями (3.8), (3.9); тоді, узагальнюючи означення спряженого оператора (1.5), покладемо

$$\int \overline{\psi'(x)} [S(x, \lambda)c(\lambda)] dx = \int \overline{[S^+(\lambda, x)\psi'(x)]} c(\lambda) d\lambda, \quad (3.10)$$

якщо λ непереривна величина (суцільний спектр).

Лівий бік, за визначенням оператора $S(x, \lambda)$, дорівнює

$$\int \overline{\psi'(x)} \psi(x) dx,$$

що в свою чергу, за теоремою замкненості, становить $\int \overline{c'(\lambda)} c(\lambda) d\lambda$. Отже, маємо

$$\int \overline{[S^+(\lambda, x)\psi'(x)]} c(\lambda) d\lambda = \int \overline{c'(\lambda)} c(\lambda) d\lambda, \quad (3.11)$$

звідки випливає, що

$$c'(\lambda) = S^+(\lambda, x)\psi'(x). \quad (3.12)$$

З другого боку, згідно з (3.9),

$$c'(\lambda) = S^{-1}(\lambda, x)\psi'(x), \quad (3.13)$$

отже,

$$S^{-1}(\lambda, x) = S^+(\lambda, x) \quad (3.14)$$

і

$$S(x, \lambda)S^+(\lambda, x) = 1, \quad S^+(\lambda, x)S(x, \lambda) = 1. \quad (3.15)$$

Таким чином, перехід від одних незалежних змінних до інших здійснюється за допомогою унітарного оператора.

Розглянемо тепер деякий оператор M у x -представленні — $M(x)$.
Нехай

$$\psi'(x) = M(x)\psi(x). \quad (3.16)$$

У λ -представленні цей оператор діє так, що

$$c'(\lambda) = M(\lambda)c(\lambda). \quad (3.17)$$

Використовуючи те, що

$$c'(\lambda) = S^+(\lambda, x)\psi'(x) = S^+(\lambda, x)M(x)\psi(x),$$

і замінюючи $\psi(x)$ через $S(x, \lambda)c(\lambda)$, маємо

$$c'(\lambda) = S^+(\lambda, x)M(x)S(x, \lambda)c(\lambda). \quad (3.18)$$

Звідси, при порівнянні з (3.17), одержуємо

$$M(\lambda) = S^+(\lambda, x)M(x)S(x, \lambda). \quad (3.19)$$

Таким чином, перетворення функцій

$$c(\lambda) = S^+(\lambda, x)\psi(x)$$

завжди зв'язане з перетворенням операторів (3.19).

Унітарні інваріанті

Як ми бачимо, перехід від одних незалежних змінних до інших виконується за допомогою унітарного перетворення. Унітарне перетворення зв'язує між собою два різні представлення одного і того ж оператора. Отже, вигляд оператора даної фізичної величини визначатиметься властивостями самої величини неоднозначно, а лише з точністю до унітарного перетворення¹. Але якщо реальні фізичні величини, їх значення, співвідношення між ними повинні виражатися на базі математичного апарату квантової механіки через оператори фізичних величин і функції, на які діють оператори, то, оскільки фізичні властивості не можуть містити довільних перетворень,

¹Ми побачимо далі, що, крім унітарного перетворення, зв'язаного з можливістю представлення оператора в різних змінних, залишається довільним ще унітарне перетворення, що вводить так званий фазовий множник.

вони повинні відображатись такими виразами, які є інваріантами по відношенню до довільних унітарних перетворень. На мові унітарних інваріантів повинні формулюватись всі результати квантової механіки, які мають безпосередній фізичний зміст і можуть бути експериментально встановлені. Так, унітарним інваріантом є властивість самоспряженості операторів. Дійсно, запишемо коротко формулу (3.19)

$$M(\lambda) = S^+ M(x) S$$

та вирахуємо $M^+(\lambda)$ за правилом знаходження оператора, спряженого до добутку

$$M^+(\lambda) = (M(x)S)^+(S^+)^+ = S^+ M^+(x) S.$$

Звідси випливає, що коли $M^+(x) = M(x)$, то і $M^+(\lambda) = M(\lambda)$. Спектр власних значень оператора теж є унітарним інваріантом. Розглянемо рівняння на власні значення оператора M у x -представленні

$$M(x)\psi(x) = \mu\psi(x).$$

Здійснюючи канонічне перетворення

$$\psi(x) = Sc(\lambda), \quad M(x) = SM(\lambda)S^+,$$

одержимо

$$SM(\lambda)S^+ Sc(\lambda) = \mu Sc(\lambda),$$

або, оскільки $S^+ S = 1$, то

$$SM(\lambda)c(\lambda) = \mu Sc(\lambda).$$

Застосуємо тепер до обох боків рівняння оператор S^+ і одержимо остаточно

$$M(\lambda)c(\lambda) = \mu c(\lambda).$$

Це рівняння є рівнянням на власні функції та власні значення оператора M у λ -представленні з тим самим спектром власних значень μ . Як було вже зазначено при виведенні (3.14), з теореми замкненості випливає, що інтеграл

$$\int \bar{\psi}(x)\psi'(x) dx$$

є унітарним інваріантом.

Якщо покласти $\psi'(x) = M(x)\psi(x)$, то, оскільки в змінних λ оператор $M(\lambda)$ переводить $c(\lambda)$ у $c'(\lambda)$, тобто $c'(\lambda) = M(\lambda)c(\lambda)$, з теореми замкненості випливає, що інтеграл

$$\int \bar{\psi}(x)M\psi(x) dx \tag{3.20}$$

є теж унітарним інваріантом.

Легко пересвідчитися, що всякі алгебраїчні співвідношення між операторами інваріантні відносно унітарних перетворень. Це важливо, бо співвідношення між операторами повинні репрезентувати відповідні співвідношення між фізичними величинами.

§ 4. Квантово-механічний опис стану системи

Розглянемо рівняння на власні функції та власні значення оператора L , що відповідає певній фізичній величині

$$L\psi = \lambda\psi. \quad (4.1)$$

Якщо ψ є власна функція для певного власного значення λ , то останнє можна знайти, множачи обидві частини тотожності (4.1) на $\bar{\psi}$ та інтегруючи по всій області зміни незалежних змінних:

$$\lambda = \frac{\int \bar{\psi} L\psi d\tau}{\int \bar{\psi}\psi d\tau} \quad (4.2)$$

(очевидно, коли λ належить до сущільного спектра, власну функцію у формулі заступає власний диференціал).

Оскільки власне значення λ співпадає із значенням фізичної величини L (ми позначаємо одним символом оператор і відповідну фізичну величину), одержаним при вимірюванні на досліді, то з (4.2) ми можемо зрозуміти фізичний зміст власної функції оператора L . Дійсно, знаючи власну функцію оператора L , тобто функцію ψ в (4.2), ми можемо з цієї формули обчислити величину λ , тобто вказати результат вимірювання величини L . Це означає, що знання функції ψ дає нам знання стану, що у ньому перебувала мікроскопічна система, над якою виконано вимірювання величини L .

Ми можемо твердити, що коли система перебуває у стані, який описується власною функцією оператора L , то при вимірюванні на досліді величини L ми одержимо цілком певне значення цієї величини, рівне λ , яке співпадає з відповідним до ψ власним значенням оператора L .

ψ -функцію, що описує стан системи, ми будемо називати хвильовою функцією. Отже, якщо хвильова функція є власною функцією оператора деякої фізичної величини, то вона описує такий стан системи, при якому вимірювання цієї величини дає цілком певний результат, рівний власному значенню, або, коротше, такий стан, в якому ця величина має певне значення. При цьому твердити, що якась інша величина в розглядуваному стані теж має певне значення, ми можемо лише тоді, коли хвильова функція цього стану є одночасно власною функцією також і оператора цієї другої величини. Спеціальні умови, при яких це має місце, ми розглянемо далі.

У згоді із загальними міркуваннями, поданими на початку §3, треба вважати, що випадки, коли хвильова функція є власного функцією оператора фізичної величини, є частинними. Взагалі, поняття про зображення (опис) стану системи за допомогою хвильової функції повинно мати ширший зміст і включати в себе розглянутий нами частинний випадок. Для розгляду загального випадку, коли хвильова функція не є власного функцією оператора фізичної величини, ми повинні сформулювати третій постулат квантової механіки — так званий *статистичний постулат*.

Припустімо, що ми розглядаємо ідеальний ансамбль з невзаємодіючих екземплярів досліджуваної мікросистеми, тотожних між собою, і що всі вони перебувають в одному і тому ж стані ψ — так званий чистий ансамбль квантової механіки. *Статистичний постулат полягає в тому, що коли ми будемо на кожному елементі ансамблю вимірювати одну і ту ж саму величину L , то вимірювання дадуть, взагалі кажучи, різні результати $\lambda_1, \lambda_2\dots$, але середнє значення матиме цілком певну величину, незалежну*

від числа елементів у ансамблі, коли це число досить велике. Це середнє значення і буде середнім значенням величини L у стані, що описується хвильовою функцією ψ .

Статистичний постулат формально виступає як звичайна статистична гіпотеза, аналогічна основному положенню теорії випадкових величин, яке використовується, наприклад, у класичній статистичній механіці.

Підкреслюючи зараз загальний для всіх статистичних теорій аспект нашого постулату, ми розглянемо далі корінні відмінності всієї проблеми в квантовій механіці від класичних статистичних теорій.

Сформульований постулат треба записати в термінах математичного апарату квантової механіки. Інакше кажучи, треба встановити вираз для середнього значення фізичної величини, репрезентованої оператором L в стані системи, описаному хвильовою функцією ψ .

Зазначимо, що середнє значення, як випливає з постулату, повинно бути унітарним інваріантом та задовольняти загальним умовам, що випливають із імовірнісної статистичної трактовки, а саме: середнє значення суми повинно дорівнювати сумі середніх значень, та якщо в даному стані величина має певне значення, то середнє мусить співпадати з цим значенням. Єдиним виразом, що задовольняє всі умови і містить в собі як оператор фізичної величини, так і функцію, що характеризує стан системи, є вираз

$$\bar{\bar{L}} = \frac{\int \bar{\psi} L \psi d\tau}{\int \bar{\psi} \psi d\tau}, \quad (4.3)$$

де через $\bar{\bar{L}}$ позначено середнє значення величини L у стані ψ . Якщо ψ -функція нормована, вираз спрощується:

$$\bar{\bar{L}} = \int \bar{\psi} L \psi d\tau. \quad (4.4)$$

Кінець кінцем, справедливість виразів (4.3), (4.4) перевіряється порівнянням висновків теорії з досвідом, який стверджує їх вірність.

Розглянемо систему власних функцій оператора L та розкладемо хвильову функцію $\psi(x)$ за цією системою:

$$\psi(x) = \sum_k c(\lambda_k) \psi(x, \lambda_k) + \int c(\lambda) \psi(x, \lambda) d\lambda.$$

Звідси одержуємо

$$L\psi(x) = \sum_k \lambda_k c(\lambda_k) \psi(x, \lambda_k) + \int \lambda c(\lambda) \psi(x, \lambda) d\lambda.$$

Припускаючи, що $\psi(x)$ є нормованою, обчислимо середні значення $\bar{\bar{L}}$ за формулою (4.4), зважаючи на нормованість та ортогональність $\psi(x, \lambda)$,

$$\bar{\bar{L}} = \int \bar{\psi} L \psi d\tau = \sum_k |c(\lambda_k)|^2 \lambda_k + \int \lambda |c(\lambda)|^2 d\lambda. \quad (4.5)$$

З другого боку, з теорії імовірностей відомо, що середнє значення випадкової величини, яка може приймати як дискретний ряд значень $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, так і непереривні значення, визначається виразом

$$\sum_k \omega_k \lambda_k + \int \omega(\lambda) \lambda d\lambda, \quad (4.6)$$

де $\omega_k = \omega(\lambda_k)$ — імовірність того, що випадкова величина L має значення λ_k , а $\omega(\lambda) d\lambda$ — імовірність того, що випадкова величина лежить в інтервалі $\lambda, \lambda + d\lambda$ ($\omega(\lambda)$ — густинна імовірності).

Порівнюючи (4.5) та (4.6), ми знаходимо зміст величин $|c(\lambda_k)|^2$ та $|c(\lambda)|^2 d\lambda$, а саме:

$$\omega_k = |c(\lambda_k)|^2, \quad \omega(\lambda) d\lambda = |c(\lambda)|^2 d\lambda. \quad (4.7)$$

В зв'язку з нормованістю хвильової функції $\psi(x)$ ми одержуємо, що, як і повинно бути, сума всіх імовірностей дорівнює одиниці, бо

$$\int \bar{\psi} \psi d\tau = \sum_k |c(\lambda_k)|^2 + \int |c(\lambda)|^2 d\lambda \text{ i } \int \bar{\psi} \psi d\tau = 1.$$

Оскільки сукупність коефіцієнтів $c(\lambda)$ є нічим іншим, як хвильовою функцією, що описує стан системи в змінних λ , ми маємо змогу встановити фізичний зміст квадрата модуля хвильової функції.

Квадрат модуля хвильової функції дає імовірність (або густину імовірності — у випадку непереривних змінних, від яких залежить хвильова функція) того, що при вимірюванні на досліді величин, що є незалежними змінними хвильової функції, ми одержимо певні значення, рівні значенням аргументів хвильової функції.

За незалежні змінні в зв'язку з цим можуть обиратися лише такі величини, які можуть бути одночасно зміряні. Умови, яким повинні для цього задовольнятися оператори відповідних величин, ми розглянемо далі.

Таким чином, для знаходження імовірності для величини L мати в стані ψ якесь одне з можливих значень λ , треба хвильову функцію, що описує стан системи (якщо вона дана не в λ -представленні), виразити в змінних λ ; тоді квадрат модуля відповідного коефіцієнта розкладу визначить цю імовірність.

Коли величина змінюється непереривно, то можна говорити лише про імовірність знаходження цієї величини в деякому інтервалі або про густину імовірності. З цією обставиною пов'язана відмінність в умовах нормування в дискретному і суцільному спектрах. Переход від власних функцій до власних диференціалів дає в цьому випадку переход від густини імовірностей до імовірності лежати в певному інтервалі. Нехай тепер хвильова функція є власною функцією оператора L , $\psi(x, \lambda_n)$. Це означає, що в даному стані величина L взагалі має певне єдине значення λ_n . Імовірність того, що в цьому стані величина L має інше значення λ_k , може бути знайдена загальним формальним методом розкладу хвильової функції $\psi(x) = \psi(x, \lambda_n)$ в ряд по системі власних функцій оператора L , тобто по тих же функціях $\psi(x, \lambda_k)$.

З загальної формули для коефіцієнтів розкладу маємо в цьому разі

$$|c(\lambda_k)|^2 = \left| \int \psi(x, \lambda_n) \bar{\psi}(x, \lambda_k) dx \right|^2. \quad (4.8)$$

Цей вираз для $\lambda_n \neq \lambda_k$, через ортогональність власних функцій $\psi(x, \lambda)$, дорівнює нулеві. Вказане узгоджується з встановленим раніше характером стану, хвильова функція якого є власною функцією оператора, відповідною до певного власного значення. При $\lambda_n = \lambda_k$ ми з (4.8) одержуємо $|c(\lambda)|^2 = 1$, як і повинно бути.

Отже, фізичний зміст умови ортогональності двох функцій полягає в тому, що стани, які описуються цими функціями, є несумісні.

Незалежні змінні. Комутативність операторів

Як ми зауважили, із статистичного постулату випливає, що незалежними змінними, від яких залежить хвильова функція, можуть бути лише такі величини, які одночасно вимірюються. З другого боку, ми бачили (§ 3), що оператор незалежної змінної є оператор множення на цю змінну. Операції множення на якісь звичайні величини є комутативними, тобто оператори незалежних змінних повинні комутувати між собою.

Поставимо тепер питання ширше і дослідимо зв'язок між властивістю комутації операторів та можливістю одночасного вимірювання відповідних величин взагалі. Розглянемо два самоспряжені оператори L та M і доведемо дві наступні теореми.

1. Нехай існує повна ортонормована система спільних власних функцій $\psi(x, \lambda, \mu)$ двох операторів L та M . Тоді

$$L\psi = \lambda\psi,$$

$$M\psi = \mu\psi.$$

Звідси, застосовуючи до першої рівності оператор M , а до другої L , маємо:

$$ML\psi(x, \lambda, \mu) = \lambda M\psi(x, \lambda, \mu) = \lambda\mu\psi(x, \lambda, \mu),$$

$$LM\psi(x, \lambda, \mu) = \mu L\psi(x, \lambda, \mu) = \lambda\mu\psi(x, \lambda, \mu),$$

тобто

$$ML\psi(x, \lambda, \mu) = LM\psi(x, \lambda, \mu). \quad (4.9)$$

Візьмемо тепер довільну функцію $\psi(x)$ з інтегрувальним квадратом. Для неї, в силу повноти (замкненості) системи функцій $\psi(x, \lambda, \mu)$, має місце розклад

$$\psi(x) = \sum_{\lambda, \mu} c(\lambda, \mu)\psi(x, \lambda, \mu). \quad (4.10)$$

Застосуємо оператори LM та ML :

$$LM\psi(x) = \sum_{\lambda, \mu} c(\lambda, \mu)LM\psi(x, \lambda, \mu),$$

$$ML\psi(x) = \sum_{\lambda, \mu} c(\lambda, \mu)ML\psi(x, \lambda, \mu) \quad (4.11)$$

та припустимо, що ряди в правих частинах збігаються.

Тоді одержимо

$$(LM - ML)\psi = \sum_{\lambda, \mu} c(\lambda, \mu)(LM - ML)\psi(x, \lambda, \mu) = 0. \quad (4.12)$$

Якщо два оператори мають спільну, замкнену систему власних функцій, то ці оператори комутують між собою.

2. Нехай дано, що два оператори L та M комутують між собою. Розглянемо власні функції дискретного спектра оператора L , позначаючи їх $\psi(x, \lambda, n)$, де $n = 1, \dots, N(\lambda)$, а $N(\lambda)$ степінь кратності виродження власного значення λ ($\psi(x, \lambda, n)$ нормовані та ортогоналізовані). Застосуємо до рівняння

$$L\psi(x, \lambda, n) = \lambda\psi(x, \lambda, n)$$

оператор M та використаємо комутативність M і L :

$$ML\psi(x, \lambda, n) = L(M\psi(x, \lambda, n)) = \lambda M\psi(x, \lambda, n). \quad (4.13)$$

З цього рівняння видно, що функція $M\psi(x, \lambda, n)$ є власною функцією оператора L , відповідною до власного значення λ . Враховуючи виродження, ми можемо твердити, що функція $M\psi(x, \lambda, n)$ може бути записана як лінійна комбінація функцій $\psi(x, \lambda, n)$:

$$M\psi(x, \lambda, n) = \sum_{n'=1}^N M(n', n)\psi(x, \lambda, n'), \quad (4.14)$$

де

$$M(n', n) = \int \bar{\psi}(x, \lambda, n') M\psi(x, \lambda, n) dx.$$

Побудуємо тепер таку лінійну комбінацію функцій $\psi(x, \lambda, n)$

$$\psi = \sum_{n=1}^N c(n)\psi(x, \lambda, n), \quad (4.15)$$

яка буде задовольняти рівнянню

$$M\psi = \mu\psi. \quad (4.16)$$

Для цього підставимо (4.15) в (4.16):

$$\sum_{n=1}^N c(n)M\psi(x, \lambda, n) = \sum_{n=1}^N \mu c(n)\psi(x, \lambda, n) \quad (4.17)$$

та використаємо (4.14).

Замінюючи в лівій частині одержаного рівняння позначення індексів $n' \leftrightarrow n$ та прирівнюючи коефіцієнти при відповідних функціях $\psi(x, \lambda, n)$, одержимо для коефіцієнтів шуканої лінійної комбінації систему рівнянь

$$\sum_{n'=1}^N M(n, n')c(n') = \mu c(n), \quad (4.18)$$

число рівнянь в якій $N(\lambda)$ дорівнює кратності власного значення λ . Умовою сумісності цих рівнянь є рівність нулю детермінанта системи, яка дає нам

рівняння для μ степеня $N(\lambda)$. Для кожного кореня цього рівняння μ_1, \dots, μ_N відшукуються невідомі коефіцієнти $c_i(n)$, де $i = 1, \dots, N(\lambda)$. Функції

$$\psi(x, \lambda, \mu_i) = \sum_n c_i(n) \psi(x, \lambda, n), \quad i = 1, \dots, N \quad (4.19)$$

будуть спільними власними функціями операторів L та M . Якщо оператор L має чисто дискретний спектр, так що система функцій $\psi(x, \lambda, n)$ є повною, то і система функцій $\psi(x, \lambda, \mu_i)$ теж буде повною¹.

Якщо два оператори комутують між собою, то вони мають спільну систему власних функцій.

Підводячи підсумки, ми можемо твердити, що доведені теореми разом з розглянутим статистичним змістом хвильової функції приводять до висновку, що комутативність операторів є виразом принципальної можливості одночасного точного вимірювання величин, репрезентованих цими операторами і, навпаки, некомутативність є виразом неможливості цього.

¹ Якщо D_L і D_M — області означення операторів L та M , то нам, взагалі кажучи, треба було зробити припущення, що $M\psi(x, \lambda, n)$ завжди належить до обох областей. Розгляд проблеми повноти спільної системи функцій, коли жодний з операторів не має чисто дискретного спектра, є математично складним. Див. J. v. Neumann, loc. cit. II, § 10.

Розділ II

ДИНАМІЧНІ ЗМІННІ. ЕВОЛЮЦІЯ СТАНУ СИСТЕМИ В ЧАСІ

§ 5. Канонічна спряженість. Вигляд операторів механічних величин

При побудові квантової механіки, крім сформульованих вище основних постулатів, на весь час велику роль відіграватиме аналогія з класичною механікою. Класична механіка, будучи, з одного боку, граничним випадком квантової механіки, з другого боку, є додатковим евристичним принципом.

Аналогія з класичною механікою в різних квантово-механічних проблемах має різний ступінь глибини і повинна весь час контролюватись співпаданням з досвідом результатів квантової механіки, побудованих на базі цієї аналогії.

В класичній механіці стан системи описується в загальному випадку через канонічні змінні — узагальнені координати q_1, q_2, \dots, q_N та узагальнені імпульси p_1, p_2, \dots, p_N . Всі фізичні величини при цьому розглядаються як звичайні функції часу, повної системи канонічних змінних та параметрів, що характеризують зовнішні впливи.

Для консервативної динамічної системи з N ступенями вільності імпульси p_1, \dots, p_N канонічно спряженні з координатами q_1, \dots, q_N , можуть бути визначені за допомогою функції Лагранжа — $L(q_1, \dots, q_N, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_N, t)$, від координат і швидкостей:

$$p_k = \frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} L(q_1, \dots, q_N, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_N). \quad (5.1)$$

При цьому функція Гамільтона $H(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N, t)$ визначається формулою

$$H = \sum_{k=1}^N p_k \dot{q}_k - L \quad (5.2)$$

і входить у відомі канонічні рівняння Гамільтона:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, \dots, N). \quad (5.3)$$

За допомогою цих рівнянь можна знайти закон зміни з часом довільної функції координат, імпульсів та часу (похідна по часу в рухомій фазовій точці):

$$\frac{d}{dt} F(q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N, t) = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial F}{\partial p_i} \right), \quad (5.4)$$

або

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + [H, F], \quad (5.5)$$

де дужки Пуассона $[A, B]$ визначаються для довільних величин A, B рівнянням

$$[A, B] = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial A}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial q_i} - \frac{\partial A}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial p_i} \right\}. \quad (5.6)$$

Від системи канонічних змінних p, q можна перейти до нових змінних

$$Q_j = Q_j(q_k, p_k, t), \quad P_j = P_j(q_k, p_k, t),$$

при яких канонічні рівняння Гамільтона зберігають свою форму. Такі перетворення (контактні або дотичні) приводять нас до нової системи канонічно спряжених змінних. Введені вище дужки Пуассона є інваріантними відносно контактних перетворень. Для узагальнених координат та імпульсів, тобто для канонічно спряжених змінних, дужки Пуассона дорівнюють:

$$[q_k, q_i] = 0, \quad [p_k, p_i] = 0, \quad [p_k, q_i] = \delta_{ki}. \quad (5.7)$$

Ці співвідношення залишаються в силі при будь-яких контактних перетвореннях і тому можуть бути прийняті як *форма визначення канонічно спряжених координат та імпульсів*.

Дужки Пуассона мають, як легко перевірити, такі властивості:

$$[A, B] = -[B, A],$$

$$[A, \alpha] = 0,$$

де α — величина, незалежна від q_k та p_k ,

$$\begin{aligned} [(A_1 + A_2), B] &= [A_1, B] + [A_2, B], \\ [A_1 A_2, B] &= [A_1, B] A_2 + A_1 [A_2, B], \\ [A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] &= 0. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Будемо виходити з того, що в квантовій механіці теж повинне існувати співвідношення, або, краще, форма зв'язку між операторами, яка відіграє роль, аналогічну до ролі дужок Пуассона в механіці класичної. Шукати цей квантовий аналог дужок Пуассона, або, коротше кажучи, — квантові дужки Пуассона, які дадуть правило визначення операторів «канонічно спряжених» величин, будемо за методом Дірака¹. Припустимо, що властивості класичних дужок Пуассона (5.8) є одночасно властивостями квантових дужок і знайдемо на підставі цього припущення вигляд останніх. Запишемо:

$$[A_1 A_2, B] = A_1 [A_2, B] + [A_1, B] A_2, \quad (5.9)$$

$$[A, B_1 B_2] = B_1 [A, B_2] + [A, B_1] B_2, \quad (5.10)$$

де під величинами A_1, A_2, B в першій формулі, так само як під величинами A, B_1, B_2 у другій, ми будемо розуміти оператори, які, взагалі кажучи, не

¹ Див. П. Дірак, Основы квантовой механики, М. — Л., 1937, або новий переклад П. А. М. Дірак, Принципы квантовой механики, §21, Физматгиз, 1960.

комутують між собою. В зв'язку з цим, наприклад, порядок чергування операторів A_1 та A_2 будемо брати таким, яким він взятий у формулі (5.9) (A_1 завжди зліва від A_2).

Покладаючи у (5.9) $B = B_1 B_2$, а у (5.10) $A = A_1 A_2$, запишемо за допомогою тих же формул розгорнені вирази:

$$[A_1 A_2, B_1 B_2] = A_1 B_1 [A_2, B_2] + A_1 [A_2, B_1] B_2 + \\ + B_1 [A_1, B_2] A_2 + [A_1, B_1] B_2 A_2. \quad (5.11)$$

$$[A_1 A_2, B_1 B_2] = B_1 A_1 [A_2, B_2] + B_1 [A_1, B_2] A_2 + \\ + A_1 [A_2, B_1] B_2 + [A_1, B_1] B_2 A_2. \quad (5.12)$$

З тотожної рівності одержаних виразів випливає умова:

$$(A_1 B_1 - B_1 A_1) [A_2, B_2] = [A_1, B_1] (A_2 B_2 - B_2 A_2). \quad (5.13)$$

Ця рівність повинна справдjuватись для довільних операторів A та B , а це може бути лише тоді, коли

$$[A, B] = \alpha(AB - BA), \quad (5.14)$$

де α — звичайне стало число.

Накладемо умову, щоб дужки Пуассона від самоспряженіх операторів теж були самоспряженім оператором у повній аналогії з класичними дужками Пуассона, які для дійсних величин є дійсними.

Оскільки

$$[A, B]^+ = \bar{\alpha}(B^+ A^+ - A^+ B^+) = -\bar{\alpha}(AB - BA),$$

то з умови $[A, B]^+ = [A, B]$ випливає, що $\bar{\alpha} = -\alpha$, тобто α є чисто уявна величина. Покладемо її рівною $\alpha = \frac{i}{\hbar}$, де \hbar — дійсна стала.

Покладена в основу аналогія з класичною механікою перевіряється порівнянням фізичних висновків квантової механіки з досвідом. Досвід стверджує правильність нашого висновку

$$[A, B] = \frac{i}{\hbar}(AB - BA). \quad (5.15)$$

Причому для кількісного співпадання теорії з досвідом у всіх відповідних експериментах треба константу \hbar покласти рівною відомій константі Планка, розділеній на 2π .

Умовимося раз назавжди, що встановлення виду операторів фізичних величин ми будемо робити в декартовій системі координат. Лише після того як вигляд оператора буде встановлений у декартовій системі, можна виконати перехід до іншої системи координат. Ця вимога не є властивою лише квантовій механіці. Особлива роль декартової системи координат виступає і в механіці класичній.

Оператори для координат та імпульсів частинки

Будемо розглядати одну мікрочастинку, наприклад електрон. Щоб урахувати три степені вільності електрона, ми, аналогічно тому як це робиться у класичній фізиці, введемо три декартові координати:

$$x_1 = x, \quad x_2 = y, \quad x_3 = z, \quad (5.16)$$

і будемо вважати, що координати змінюються кожна в інтервалі $(-\infty, +\infty)$. З властивостей квантових дужок Пуассона (5.7) маємо

$$[x_k, x_i] = 0,$$

тобто

$$\frac{i}{\hbar}(x_k x_i - x_i x_k) = 0. \quad (5.17)$$

Таким чином, оператори координат x_1, x_2, x_3 всі комутують між собою і можуть бути обрані за систему незалежних змінних. В цьому координатному представлені хвильова функція, що описує стан електрона, буде функцією від координат $\psi(x, y, z)$. Для невідомих операторів складових імпульсу

$$p_1 = p_x, \quad p_2 = p_y, \quad p_3 = p_z, \quad (5.18)$$

маємо з (5.7)

$$[p_k, p_i] = 0, \quad [p_k, x_i] = \delta_{ki}, \quad (5.19)$$

звідки

$$\frac{i}{\hbar}(p_x x - x p_x) \psi = \psi, \quad (5.20)$$

бо під оператором δ_{ki} треба розуміти оператор множення на 1 при $k = i$ (одиничний або тотожний оператор) або оператор множення на 0 при $k \neq i$ (оператор анулювання). Analogічно запишемо:

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar}(p_y y - y p_y) \psi &= \psi, \\ \frac{i}{\hbar}(p_z z - z p_z) \psi &= \psi \end{aligned} \quad (5.20a)$$

Як легко побачити, рівнянням (5.20) та (5.20a) задовольняють самоспряжені оператори такого вигляду:

$$p_x = -ih \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = -ih \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = -ih \frac{\partial}{\partial z}. \quad (5.21)$$

Залишається питання, чи не існує суттєво інших розв'язків цих рівнянь. Для розгляду цього питання покладемо для операторів імпульсів загальну формулу:

$$\begin{aligned} p'_x &= -ih \frac{\partial}{\partial x} + Q_x, \quad p'_y = -ih \frac{\partial}{\partial y} + Q_y, \\ p'_z &= -ih \frac{\partial}{\partial z} + Q_z, \end{aligned} \quad (5.22)$$

де Q_x, Q_y, Q_z — невідомі самоспряжені оператори. З другої формули (5.19) тоді виходить

$$Q_k x_i - x_i Q_k = 0, \quad (i, k = 1, 2, 3), \quad (5.23)$$

тобто оператори Q_k не можуть бути нічим іншим, як операторами множення на деякі дійсні функції від координат. Отже

$$p'_k \psi' = -ih \frac{\partial \psi'}{\partial x_k} + Q_k(x_1, x_2, x_3) \psi'. \quad (5.24)$$

З першої формули (5.19), в свою чергу, випливає, що

$$\frac{i}{\hbar}(p'_k p'_i - p'_i p'_k) \psi' = \frac{\partial}{\partial x_k} (Q_i \psi') + Q_k \frac{\partial \psi'}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} (Q_k \psi') - Q_i \frac{\partial \psi'}{\partial x_k} = 0,$$

оскільки оператори (5.21) комутують між собою. Виконуючи диференцювання, маємо

$$\left(\frac{\partial Q_i}{\partial x_k} - \frac{\partial Q_k}{\partial x_i} \right) \psi' = 0.$$

Оскільки ψ' є довільна функція, можемо в операторному сенсі написати:

$$\frac{\partial Q_i}{\partial x_k} = \frac{\partial Q_k}{\partial x_i}. \quad (5.25)$$

Звідси бачимо, що $Q_i = \frac{\partial f(x,y,z)}{\partial x_i}$, де $f(x,y,z)$ — довільна дійсна функція координат. Тоді

$$p'_k \psi' = -ih \frac{\partial \psi'}{\partial x_k} + \frac{\partial f}{\partial x_k} \psi'. \quad (5.26)$$

Зробимо тепер для функції ψ' підстановку

$$\psi' = e^{-\frac{i}{\hbar} f(x,y,z)} \psi \quad (5.27)$$

і обчислимо вираз

$$-ih \frac{\partial \psi}{\partial x} = -ih \frac{\partial}{\partial x} (e^{\frac{i}{\hbar} f} \psi') = e^{\frac{i}{\hbar} f} \left(-ih \frac{\partial \psi'}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial x} \psi' \right).$$

Порівнюючи з формулою (5.26), маємо

$$-ih \frac{\partial \psi}{\partial x} = e^{\frac{i}{\hbar} f} p'_x \psi' = e^{\frac{i}{\hbar} f} p'_x e^{-\frac{i}{\hbar} f} \psi$$

або

$$p_x \psi = e^{\frac{i}{\hbar} f} p'_x e^{-\frac{i}{\hbar} f} \psi, \quad p_x = e^{\frac{i}{\hbar} f} p'_x e^{-\frac{i}{\hbar} f}. \quad (5.28)$$

Отже, оператори p_k та p'_k зв'язані унітарним перетворенням

$$p_k = S p'_k S^+, \quad p'_k = S^+ p_k S,$$

де

$$S = e^{\frac{i}{\hbar} f}, \quad S^+ = e^{-\frac{i}{\hbar} f}.$$

Переходу від одної форми операторів до другої відповідає перетворення функцій $\psi' = S^+ \psi$.

Як було встановлено в попередньому розділі, вигляд оператора фізичної величини визначається з точністю до довільного унітарного перетворення. На прикладі операторів імпульсів ми ще раз зіткнулись з цим. Унітарне перетворення, яке виступає тут, є найпростішим — введення фазового множника. Вважаючи, що відповідне перетворення завжди пророблене заздалегідь, встановлюємо остаточно вигляд операторів для компонентів імпульсу

$$p_k = -ih \frac{\partial}{\partial x_k}. \quad (5.29)$$

Розглянемо дужку Пуассона для оператора p_x та довільної функції координат $f(x, y, z)$. З (5.29) та визначення дужок Пуассона відразу випливає, що

$$[p_x, f] = \frac{\partial f}{\partial x}.$$

Обчислимо тепер дію на функцію ψ оператора

$$L = p_x^n x - x p_x^n, \quad p_x^n = (-ih)^n \frac{\partial^n}{\partial x^n}.$$

Маємо

$$L\psi = (-ih)^n \left(\frac{\partial^n}{\partial x^n} (x\psi) - x \frac{\partial^n}{\partial x^n} \psi \right) = (-ih)^n n \frac{\partial^{n-1}}{\partial x^{n-1}} \psi = -ihnp_x^{n-1}\psi,$$

тобто в операторній символічній формі:

$$xp_x^n - p_x^n x = ih \frac{\partial}{\partial p_x} p_x^n.$$

Ця формула легко узагальнюється на випадок довільного оператора, який є сумаю членів вигляду $a_n p_x^n$ з коефіцієнтами a_n , незалежними від координати x . Позначаючи такий оператор через $L(p_x, p_y, p_z, y, z)$, одержимо

$$xL - Lx = ih \frac{\partial L}{\partial p_x},$$

або

$$\frac{\partial L}{\partial p_x} = -[x, L].$$

Останню рівність можна розглядати як загальне визначення оператора $\frac{\partial}{\partial p_x}$. Знайдені формули іноді є зручними, особливо при дослідженні зміни операторів з часом.

Загальні умови, що накладаються на хвильові функції

Перш ніж перейти до вивчення власних функцій та власних значень операторів імпульсу та побудови інших операторів і розв'язування аналогічних проблем для них, сформулюємо загальні умови, яким повинна задовільнити хвильова функція згідно з її змістом, що випливає із статистичного постулату.

Через необхідність однозначного зображення стану системи хвильова функція $\psi(x, y, z)$ повинна бути однозначною функцією незалежних змінних. Хвильова функція повинна бути непереривна, бо звідси випливає непереривність $|\psi(x, y, z)|^2$, тобто густини імовірності для положення частинки в просторі. Забігаючи вперед, будемо вимагати непереривності перших похідних ψ по незалежних змінних (ця вимога пов'язана з непереривністю густини струму імовірності).

Нарешті, хвильова функція повинна бути скінченою в усьому просторі, згідно із статистичним змістом $|\psi|^2$ ¹.

¹ В такому формулюванні ця умова має місце, коли потенціальна енергія є скінченою в цьому просторі (див. далі)

Власні значення та власні функції операторів імпульсу

Рівняння на власні значення та власні функції операторів проекцій імпульсу (5.29) запищеться, як завжди, у формі $L\psi = \lambda\psi$:

$$-ih\frac{\partial\psi_1}{\partial x} = p_1\psi_1, \quad -ih\frac{\partial\psi_2}{\partial y} = p_2\psi_2, \quad -ih\frac{\partial\psi_3}{\partial z} = p_3\psi_3. \quad (5.30)$$

Розв'язки цих рівнянь очевидні:

$$\psi_1 = c_1(y, z)e^{\frac{i}{\hbar}xp_1}, \quad \psi_2 = c_2(z, x)e^{\frac{i}{\hbar}yp_2}, \quad \psi_3 = c_3(x, y)e^{\frac{i}{\hbar}zp_3}. \quad (5.31)$$

Оскільки ніяких обмежень для чисел p_1, p_2, p_3 немає, то спектр власних значень операторів проекцій імпульсу (або коротше — операторів імпульсів) є непереривний — заповнює весь інтервал від $-\infty$ до $+\infty$. У частинному випадку, коли множники c_1, c_2 і c_3 не залежить від координат (вони можуть, взагалі кажучи, залежати від p_1, p_2, p_3), добуток функцій ψ_1, ψ_2, ψ_3 дає спільній розв'язок усіх трьох рівнянь (5.30):

$$\psi = ce^{\frac{i}{\hbar}(xp_1+yp_2+zp_3)}. \quad (5.32)$$

Виконаємо нормування власних функцій операторів імпульсу. Розглянемо для простоти одномірний випадок

$$\psi = ce^{\frac{i}{\hbar}xp} \quad (5.33)$$

і будемо вважати, що c не залежить від p . Умова нормування в непереривному спектрі записується у вигляді

$$\lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta p} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Delta\psi|^2 dx = 1, \quad (5.34)$$

де

$$\Delta\psi = \int_p^{p+\Delta p} \psi(x, p) dp. \quad (5.35)$$

Підставляючи (5.33) у (5.35), дістаємо після інтегрування

$$\Delta\psi = \frac{2hc}{x} \sin\left(\frac{x\Delta p}{2\hbar}\right) e^{\frac{i}{\hbar}x(p+\frac{\Delta p}{2})}.$$

Далі

$$\frac{1}{\Delta p} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Delta\psi|^2 dx = 2hc \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi = 2\pi h |c|^2,$$

оскільки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(\xi)}{\xi^2} d\xi = \pi \left(\xi = \frac{x\Delta p}{2\hbar} \right).$$

Маючи на увазі довільність фазового множника, з точністю до якого визначається стала нормування, покладаємо

$$c = (2\pi h)^{-1/2}.$$

Отже, нормована власна функція набере такого вигляду:

$$\psi(x, p) = (2\pi h)^{-1/2} e^{\frac{i}{\hbar} xp}. \quad (5.36)$$

Узагальнення на тримірний випадок одержується відразу:

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z, p_1, p_2, p_3) &= \psi(x, p_1)\psi(y, p_2)\psi(z, p_3) = \\ &= (2\pi h)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar}(xp_1 + yp_2 + zp_3)}. \end{aligned} \quad (5.37)$$

Оператори проекцій моменту імпульсу

Покладаючи в основу побудови операторів фізичних величин аналогію з класичною механікою, ми можемо побудувати вирази для операторів різних механічних величин, користуючись класичними виразами, у яких координати та відповідні імпульси ми будемо тлумачити як оператори, вигляд яких ми щойно знайшли. Якщо класичний вираз, записаний у декартових координатах, не містить множників, які при операторному тлумаченні були б некомутативні, то перехід до операторних виразів буде однозначним. Якщо ж такі множники є, то треба будувати симетризовані добутки. Після цього залишається порівняння висновків теорії з досвідом.

Розглянемо класичні вирази для проекцій моменту імпульсу (моменту кількості руху):

$$\begin{aligned} m_x &= yp_z - zp_y, \\ m_y &= zp_x - xp_z, \\ m_z &= xp_y - yp_x, \end{aligned} \quad (5.38)$$

та будемо розуміти їх як вирази для операторів m_x , m_y та m_z через оператори x , y , z та p_x , p_y , p_z .

Вирахуємо дужки Пуассона для операторів m_x , m_y , m_z (оскільки дужка Пуассона дорівнює комутатору для двох операторів з точністю до множника $\frac{i}{\hbar}$, то ми в далішому обидва терміни будемо вживати рівноправно).

Для цього обчислимо спочатку такі дужки:

$$[m_x, x] = \frac{i}{\hbar}(m_x x - xm_x) = 0,$$

$$[m_x, y] = [yp_z - zp_y, y] = [yp_z, y] - [zp_y, y] = -z[p_y, y] = -z, \quad (5.39)$$

$$[m_x, z] = [yp_z - zp_y, z] = [yp_z, z] - [zp_y, z] = y[p_z, z] = y.$$

Використовуючи в аналогічний спосіб властивості дужок Пуассона, одержимо

$$[m_x, p_x] = 0, \quad [m_x, p_y] = -p_z, \quad [m_x, p_z] = p_y. \quad (5.40)$$

На основі цих співвідношень:

$$[m_x, m_y] = [m_x, zp_x - xp_z] = [m_x, z]p_x - x[m_x, p_z] = yp_x - xp_y = -m_z.$$

Приєднуючи сюди аналогічні зв'язки для інших пар операторів, маємо

$$[m_y, m_z] = -m_x, \quad [m_z, m_x] = -m_y, \quad [m_x, m_y] = -m_z, \quad (5.41)$$

або, для комутаторів,

$$m_y m_z - m_z m_y = i \hbar m_x, \quad m_z m_x - m_x m_z = i \hbar m_y, \quad m_x m_y - m_y m_x = i \hbar m_z. \quad (5.42)$$

Таким чином, оператори m_x, m_y та m_z не комутують між собою.

Рівняння для власних значень та власних функцій операторів моментів залишуться у формі:

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar} m_z \psi_3 &= x \frac{\partial \psi_3}{\partial y} - y \frac{\partial \psi_3}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} m'_z \psi_3, \\ \frac{i}{\hbar} m_y \psi_2 &= z \frac{\partial \psi_2}{\partial x} - x \frac{\partial \psi_2}{\partial z} = \frac{i}{\hbar} m'_y \psi_2, \\ \frac{i}{\hbar} m_x \psi_1 &= y \frac{\partial \psi_1}{\partial z} - z \frac{\partial \psi_1}{\partial y} = \frac{i}{\hbar} m'_x \psi_1, \end{aligned} \quad (5.43)$$

де m'_x, m'_y, m'_z — відповідні власні значення.

Розглянемо, наприклад, рівняння для m_z . Введемо циліндричні координати ρ, φ, z (як відомо, $x = \rho \cos \varphi, y = \rho \sin \varphi$). Оскільки

$$\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \rho \sin \varphi + \frac{\partial \psi}{\partial y} \rho \cos \varphi = x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x},$$

то маємо

$$\frac{\partial \psi_3}{\partial \varphi} = \frac{i}{\hbar} m'_z \psi_3. \quad (5.44)$$

Розв'язок цього рівняння очевидний:

$$\psi_3 = c(z, \rho) e^{\frac{i}{\hbar} m'_z \varphi}. \quad (5.45)$$

із вимоги однозначності випливає, що він повинен бути періодичним по φ з періодом 2π , для чого необхідно, щоб

$$m'_z = m_3 h, \quad m_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.46)$$

Аналогічні результати одержуються для двох інших операторів складових моменту імпульсу. Однак внаслідок некомутативності операторів m_x, m_y, m_z між собою, в певному стані лише одна компонента може мати певне значення. Відносно саме цієї компоненти m_i ми й формулюємо висновок, що при вимірюванні на досліді вона може бути рівною лише величині цілій, кратній h , інші компоненти $m_k (k \neq i)$ залишаються при цьому невизначеними.

При вимірюванні складової моменту імпульсу в певному напрямку цей напрямок фізично виділяється за допомогою зовнішнього поля (магнітного — в даному випадку), прикладеного в цьому напрямку. Таким чином, інші складові не визначаються з того досліду, з якого визначається обрана складова.

Оператор Гамільтона

Продовжуючи використання аналогії з класичною механікою, ми можемо передбачати, що в квантовій механіці повинен бути оператор, роль якого аналогічна ролі функції Гамільтона у механіці класичній. Побудову цього оператора, знання якого дасть нам можливість описати зміну стану системи з часом і в ряді випадків визначити енергію системи, треба проводити по-різному при врахуванні теорії відносності і без врахування її. У класичній теорії ми мали аналогічне становище — в релятивістському і нерелятивістському випадках функція Гамільтона мала різний вигляд. Обмежуючись зараз розглядом нерелятивістської квантової механіки, використаємо відповідну аналогію з класичною теорією. Для одної частинки (наприклад, електрона) класична функція Гамільтона при наявності потенціального поля, як відомо, має в декартових координатах такий вигляд:

$$\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z),$$

де $U(x, y, z)$ — потенціальна енергія частинки в полі, p_x, p_y, p_z — складові імпульсу, а m — маса частинки.

Якщо під величинами p_k ми будемо розуміти оператори $p_k = -ih\frac{\partial}{\partial x_k}$, а під $U(x, y, z)$ — оператор множення на функцію $U(x, y, z)$, то вираз

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z)$$

буде самоспряженним оператором, що діє на функції від координат частинки. Підставляючи операторні вирази для p_k , одержимо

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(x, y, z), \quad (5.47)$$

де Δ — оператор Лапласа, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Оператор H ми і будемо називати оператором Гамільтона.

Рівняння на власні функції та власні значення оператора Гамільтона

$$H\psi = E\psi,$$

або, в розгорнутому вигляді,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U(x, y, z)\psi = E\psi, \quad (5.48)$$

носить назву рівняння Шредінгера. Власні значення E в цьому рівнянні, поданому вперше Шредінгером у 1926 році¹, є власними значеннями повної енергії частинки в станах, що описуються відповідними розв'язками ψ .

До розв'язання рівняння Шредінгера при заданій потенціальній енергії $U(x, y, z)$ та визначення енергетичного спектра системи зводиться значна кількість конкретних задач квантової механіки.

¹E. Schrödinger, Ann. d. Phys., 79, 361, 489 (1926); 81, 109 (1926).

При відсутності зовнішнього поля, тобто для вільної частинки, оператор Гамільтона зводиться до вигляду

$$H = T = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta. \quad (5.49)$$

Цей оператор, який ми будемо називати оператором кінетичної енергії, має тільки додатні власні значення, оскільки оператор Лапласа, як легко показати, має тільки від'ємні власні значення.

Спільна власна функція всіх трьох складових імпульсу

$$\psi = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar}(xp_1+yp_2+zp_3)} \quad (5.50)$$

буде власною функцією оператора T для власного значення τ

$$\tau = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2). \quad (5.51)$$

Суми (або інтеграли) з постійними коефіцієнтами, побудовані на функціях типу (5.50) з певним значенням τ , теж будуть власними функціями оператора T для того самого власного значення, кратність якого, таким чином, безмежна.

Деякі загальні властивості рівняння Шредінгера

Розв'язки рівняння Шредінгера насамперед повинні задовольняти загальним вимогам до хвильових функцій — вимогам однозначності та непереривності. Навіть тоді, коли потенціальна функція $U(x, y, z)$ має поверхні розриву, на цих поверхнях хвильова функція та її похідні повинні залишатись непереривними. Лише тоді, коли за деякою поверхнею $U = \infty$, то похідна від ψ може мати розрив, а сама функція ψ , залишаючись непереривною, обертається в нуль на цій граничній поверхні і дорівнює тотожнью нулеві у всій області, де $U = \infty$. Ця гранична умова для розв'язку рівняння Шредінгера відбиває той факт неможливості руху частинки в області, де $U = \infty$.

Коли поле $U(x, y, z)$ скінченне у всьому просторі, хвильова функція теж повинна бути скінченою. Коли поле $U(x, y, z)$ в деякій окремій точці обертається в безмежність, то ця точка може бути особливою для ψ , але треба, щоб збігався інтеграл від квадрата модуля ψ по об'єму навколо цієї точки та щоб була скінченою границя, до якої прямує поверхневий інтеграл $\int(\bar{\psi}_1 \nabla \psi_2 - \psi_2 \nabla \bar{\psi}_1) d\sigma$, взятий по поверхні сфери навколо цієї точки, при прямуванні радіуса сфери до нуля (ψ_1 та ψ_2 — розв'язки рівняння Шредінгера для різних власних значень енергії). Остання вимога пов'язана з ортогональністю власних функцій, що відповідають різним власним значенням¹.

Нехай силове поле $U(x, y, z)$ зникає на безмежності ($U(\infty) = 0$)². У стаціонарних станах непереривного спектра рух частинки є необмеженим,

¹ Умова існування інтегралів в обох частинах рівності (2.5) для випадку

$$L = H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(x, y, z).$$

² Умова $U(\infty) = 0$ відповідає певному вибору початку відліку енергії.

оскільки в цьому випадку $\int |\psi|^2 d\tau$ розбігається. У віддалених областях простору в нашому випадку наявністю поля можна нехтувати і розглядати частинку як вільну. Ми знаємо, що для вільної частинки власні значення енергії є додатні. Звідси робимо висновок: спектр від'ємних власних значень $E < 0$ у полі, що зникає на безмежності, може бути лише дискретним (стани з обмеженим рухом). Нехай U_{\min} є мінімальним значенням функції $U(x, y, z)$. Оскільки гамільтоніан є суммою операторів кінетичної енергії T і потенціальної енергії $U(x, y, z)$, середнє значення енергії в довільному стані дорівнює сумі

$$\bar{\bar{E}} = \bar{\bar{T}} + \bar{\bar{U}}.$$

Всі власні значення оператора T додатні, тому і $\bar{\bar{T}} \geq 0$. Для потенціальної енергії має місце очевидна нерівність $\bar{\bar{U}} > U_{\min}$. На підставі цього знаходимо, що $\bar{\bar{E}} > U_{\min}$. Оскільки ця нерівність має місце для довільногго стану, то для всіх власних значень E_n буде вірною аналогічна нерівність

$$E_n > U_{\min}. \quad (5.53)$$

Зауважимо ще таке. Рівняння Шредінгера $H\psi = E\psi$, як і умови, що накладаються на його розв'язки, — дійсні. Тому розв'язки ψ завжди можуть бути обрані дійсними (ці твердження не мають місця для систем, що перебувають в магнітному полі).

Власні функції невироджених станів автоматично одержуються дійсними, з точністю до несуттєвого фазового множника. Цей висновок випливає з того, що ψ та $\bar{\bar{\psi}}$ задовільняють одному й тому ж рівнянню, для того самого власного значення; якщо останнє не є кратним, то ці функції можуть відрізнятись лише постійним множником з модулем, рівним одиниці.

Коли потенціальна енергія залежить лише від одної координати, то хвилюву функцію слід шукати у вигляді добутку двох функцій, з яких одна залежить від двох інших координат, а друга — від тoї координати, від якої залежить потенціальна енергія (розділення змінних). Тоді для першої буде мати місце рівняння Шредінгера для вільного руху, а для другої одномірне рівняння Шредінгера, що має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = E\psi, \text{ або } \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(x))\psi = 0.$$

До одномірних рівнянь приводиться розділенням змінних й задача з потенціальною енергією типу

$$U(x, y, z) = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z).$$

Якщо $U(x)$ — парна функція, тобто $U(-x) = U(x)$, то одномірне рівняння Шредінгера інваріантне відносно заміни x на $-x$ (інверсія відносно початку координат), і коли $\psi(x)$ є розв'язком рівняння Шредінгера, то $\psi(-x)$ теж буде розв'язком для того самого власного значення, тобто

$$\psi(-x) = c\psi(x),$$

де c постійна. Виконуючи ще раз перетворення інверсії, одержимо

$$\psi(x) = c^2\psi(x),$$

звідси $c = \pm 1$. Таким чином, при симетрії потенціальної енергії відносно початку координат ($x = 0$) функції станіонарних станів можуть бути або парні $\psi(x) = \psi(-x)$, або непарні $\psi(x) = -\psi(-x)$.

Користуючись методом доведення від супротивного, легко довести, що в одномірному випадку все енергетичні рівні дискретного спектра не вироджені. Дійсно, нехай ψ_1 і ψ_2 — дві різні власні функції рівняння

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)]\psi = 0,$$

що відповідають одному і тому ж значенню енергії E з дискретного спектра. Оскільки ψ_1 та ψ_2 задовільняють одному і тому ж рівнянню, ми одержимо

$$\frac{\psi_1''}{\psi_1} = \frac{\psi_2''}{\psi_2} = \frac{2m}{\hbar^2}(U - E), \quad (5.60)$$

де штрих означає диференціювання по x . Переписавши цю рівність так:

$$\psi_1''\psi_2 - \psi_2''\psi_1 = 0,$$

після інтегрування знайдемо

$$\psi_1'\psi_2 - \psi_1\psi_2' = \text{const}. \quad (5.61)$$

Оскільки функції ψ_1 і ψ_2 обертаються в нуль на нескінченності, то маємо, що

$$\psi_1'\psi_2 - \psi_1\psi_2' = 0,$$

або

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2}. \quad (5.62)$$

Звідси, інтегруючи по x , одержуємо

$$\psi_1 = \text{const}\psi_2, \quad (5.63)$$

тобто функції ψ_1 та ψ_2 співпадають з точністю до сталого множника, що й треба було довести.

Нехай тепер функція $U(x)$ прямує при $x \rightarrow \pm\infty$ до скінчених границь. Приймаючи $U(+\infty)$ за початок відліку енергії, тобто покладаючи $U(+\infty) = 0$, позначимо $U(-\infty)$ через U_0 і вважатимемо $U_0 > 0$. Дискретний спектр відповідає фінітному рухові (частинка не віходить на нескінченність), для чого повинно бути

$$E < U(-\infty), E < U(+\infty).$$

Отже, значення енергії дискретного спектра від'ємні ($E_n < 0$).

При цьому, очевидно, залишається в силі нерівність $E_n > U_{\min}$, з чого випливає, що функція $U(x)$ повинна мати принаймні один мінімум з $U_{\min} < 0$.

В області енергії $0 < E < U_0$ спектр буде непереривним, а рух частинки — інфінітним в бік додатних x . Власні значення енергії цієї частинки спектра теж невироджені, бо для доведення рівності (5.61) досить того, щоб функції ψ_1 та ψ_2 оберталися в нуль, хоч би на одній нескінченності, в даному випадку на $x \rightarrow -\infty$. При $E > U_0$ спектр неперервний, рух — інфінітний в обидва боки, а всі рівні — двократні. Останнє легко встановити розглядаючи розв'язки асимптотичного рівняння Шредінгера при великих від'ємних x .

§ 6. Нерівності Гейзенберга

Розглянемо стан квантовомеханічної системи, що описується квадратично інтегруальною функцією ψ . Нехай A та B — оператори деяких фізичних величин. Як відомо, середні значення цих величин в стані ψ будуть:

$$\overline{A} = \int \bar{\psi} A \psi d\tau \quad \text{та} \quad \overline{\overline{B}} = \int \bar{\psi} B \psi d\tau. \quad (6.1)$$

Запишемо середні значення квадратів відхилення величини від її середнього значення:

$$(\overline{\Delta A})^2 = \int \bar{\psi} (A - \overline{A})^2 \psi d\tau, \quad (\overline{\Delta B})^2 = \int \bar{\psi} (B - \overline{B})^2 \psi d\tau \quad (6.2)$$

і введемо скорочені позначення $\alpha = A - \overline{A}$ і $\beta = B - \overline{B}$. Обчислимо вираз

$$J = \left(\int \bar{\psi} \alpha^2 \psi d\tau \right) \left(\int \bar{\psi} \beta^2 \psi d\tau \right). \quad (6.3)$$

Зауважимо, що оскільки α є самоспряженім оператором, то

$$\int \bar{\psi} \alpha^2 \psi d\tau = \int \bar{\psi} \alpha (\alpha \psi) d\tau = \int (\bar{\alpha} \psi) (\alpha \psi) d\tau = \int |\alpha \psi|^2 d\tau. \quad (6.4)$$

Аналогічно, перетворюючи інтеграл з β^2 , одержуємо

$$J = \left(\int |\alpha \psi|^2 d\tau \right) \left(\int |\beta \psi|^2 d\tau \right). \quad (6.5)$$

Згідно з нерівністю Буняковского—Шварца¹, для двох будь-яких функцій f_1, f_2 , для яких інтеграли $\int \bar{f}_1 f_2 d\tau$, $\int |f_1|^2 d\tau$, $\int |f_2|^2 d\tau$ існують,

$$\left| \int \bar{f}_1 f_2 d\tau \right|^2 \leq \int |f_1|^2 d\tau \cdot \int |f_2|^2 d\tau. \quad (6.6)$$

В нашому випадку ми можемо записати

$$J \geq \left| \int (\bar{\alpha} \psi) (\beta \psi) d\tau \right|^2. \quad (6.7)$$

З самоспряженості α випливає

$$J \geq \left| \int \bar{\psi} \alpha \beta \psi d\tau \right|^2 = \left| \int \bar{\psi} \left(\frac{\alpha \beta + \beta \alpha}{2} \right) \psi d\tau + \int \bar{\psi} \left(\frac{\alpha \beta - \beta \alpha}{2} \right) \psi d\tau \right|^2. \quad (6.8)$$

Оператор $\alpha \beta + \beta \alpha$ є самоспряженім, і його середнє значення є дійсним числом $2m$, оператор $i(\alpha \beta - \beta \alpha)$ теж є самоспряженім, і його середнє значення позначимо $2n$ (див. розд. I, §1), тоді

$$J \geq |m - in|^2 = m^2 + n^2.$$

¹ Див. додаток № 2. Див. H. Weil, Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2 вид., додаток 1.

Звідси, напевно,

$$J \geq \left| \int \bar{\psi} \left(\frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{2} \right) \psi d\tau \right|^2. \quad (6.9)$$

Підставляючи в цю нерівність вираз через оператори A та B

$$\frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{2} = \frac{1}{2} \left\{ (A - \bar{A})(B - \bar{B}) - (B - \bar{B})(A - \bar{A}) \right\},$$

одержжуємо

$$J \geq \left| \int \bar{\psi} \left(\frac{AB - BA}{2} \right) \psi d\tau \right|^2 = \left| \frac{\overline{AB - BA}}{2} \right|^2, \quad (6.10)$$

або

$$\overline{(\Delta A)^2} \overline{(\Delta B)^2} \geq \frac{1}{4} |(AB - BA)|^2$$

Витягаючи квадратний корінь з обох частин нерівності, маємо остаточно

$$\sqrt{\overline{(\Delta A)^2}} \sqrt{\overline{(\Delta B)^2}} \geq \frac{1}{2} |(AB - BA)|. \quad (6.11)$$

Знайдене загальне співвідношення (6.11) ще раз говорить про те, що коли два оператори не комутують між собою, то відповідні фізичні величини не можуть бути одночасно точно вимірювані, і разом з тим встановлює верхню межу для точності таких одночасних вимірювань.

Якщо покласти в частинному випадку

$$\alpha = (x_i - \bar{x}_i), \quad \beta = (p_i - \bar{p}_i),$$

тобто $A = x_i$, а $B = -ih\frac{\partial}{\partial x_i}$, то, беручи до уваги співвідношення (5.20), одержимо

$$\sqrt{\overline{(\Delta x_i)^2}} \cdot \sqrt{\overline{(\Delta p_i)^2}} \geq \frac{h}{2},$$

або

$$\begin{aligned} \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}} \sqrt{\overline{(\Delta p_x)^2}} &\geq \frac{h}{2}, \\ \sqrt{\overline{(\Delta y)^2}} \sqrt{\overline{(\Delta p_y)^2}} &\geq \frac{h}{2}, \\ \sqrt{\overline{(\Delta z)^2}} \sqrt{\overline{(\Delta p_z)^2}} &\geq \frac{h}{2}. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Це відомі нерівності Гейзенберга, записані ним вперше у 1927 році ¹.

Нерівності Гейзенберга мають місце і тоді, коли ψ -функція не є квадратично інтегрувальною. Дійсно, для квадратично неінтегрувальної функції $\overline{(\Delta x)^2} = \infty$, причому $\overline{(\Delta p_x)^2}$ дорівнює нулю лише для монохроматичної хвилі де Бройля, яка є власною функцією оператора p_x для певного значення складової імпульсу p_1 (див. §5). Значить, коли ψ не співпадає з

¹W. Heisenberg, Zs. f.Phys., 43, 172 (1927).

монохроматичною хвилею де Бройля, то $\overline{(\Delta p_x)^2} \neq 0$ і нерівності Гейзенберга задовольняються в тривіальній спосіб. Для хвильової функції, яка є власною функцією оператора p_x , нерівність Гейзенберга легко доводиться, якщо розглянути спочатку ψ у вигляді групи хвиль (хвильового пакета), а потім перейти до границі, коли $\Delta p_x = h\Delta k_x \rightarrow 0$.

Загальні нерівності (6.11) та нерівності Гейзенберга (6.12) є суттєво квантовомеханічним результатом і безпосередньо випливають з апарату квантової механіки. Ці принципіально важливі співвідношення мають статистичний зміст і пов'язують середні квадратичні відхилення від середнього значення (дисперсії в теорії імовірностей).

З приводу окремого вимірювання ми можемо лише твердити, що локалізація частинки веде до зміни її імпульсу. Не може бути такого стану ψ , у якому координати та відповідні імпульси одночасно характеризувалися би дисперсіями, рівними нулю:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(\Delta p_x)^2} = 0.$$

Статистичні теорії класичної фізики не знали такого обмеження. Залишаючи більш глибокий аналіз нерівностей Гейзенберга разом з загальним обговоренням статистичного постулату квантової механіки для окремого розділу, зауважимо зараз лише, що в рівнянні Шредінгера власні значення E треба завжди розглядати як значення виміряної на досліді повної енергії. Одночасне точне вимірювання окремо потенціальної і окремо кінетичної енергії неможливе в зв'язку з некомутативністю цих частин оператора Гамільтона та нерівностями Гейзенберга.

Розглянемо ще питання про умови мінімальності для добутку дисперсій некомутуючих операторів, тобто величини J .

Цих умов дві:

1. $\beta\psi = c\alpha\psi$, де c константа.
2. $\frac{\overline{\alpha\beta + \beta\alpha}}{2} = 0$.

Перша умова необхідна, щоб у нерівності Буняковського—Шварца поставити знак рівності, а друга означає рівність нулю відкінutoї у (6.10) частинки.

Запишемо ці умови для випадку, коли $\alpha = x - \bar{x}$, $\beta = p_x - \bar{p}_x$. Перша умова дає:

$$c(x - \bar{x})\psi = -ih\frac{\partial\psi}{\partial x} - \bar{p}\psi,$$

або

$$\frac{\partial}{\partial(x - \bar{x})} \ln\psi = \frac{ic}{h}(x - \bar{x}) + \frac{i\bar{p}}{h},$$

звідки

$$\begin{aligned} \psi &= c' \exp \left[\frac{ic}{h} \frac{1}{2} (x - \bar{x})^2 \right] \exp \frac{i\bar{p}x}{h} \exp \left(-\frac{i\bar{p}\bar{x}}{h} \right) = \\ &= c'' \exp \left(\frac{i\bar{p}x}{h} \right) \exp \left[\frac{ic}{h} \frac{1}{2} (x - \bar{x})^2 \right]. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Для визначення постійної c розглянемо хвильову функцію

$$\psi = D \exp \left[-(a - ib) \frac{x^2}{2} \right], \quad (6.15)$$

яка збігається за формою з (6.14) при $\bar{p} = 0$, $\bar{x} = 0$, що завжди можна вважати здійсненим при спеціальному виборі системи координат, і обрахуємо вираз

$$\eta_{11} = \frac{\overline{\alpha\beta + \beta\alpha}}{2}. \quad (6.16)$$

Нормувальний множник D обчислюється, як відомо, з виразу

$$\overline{D}D \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = 1.$$

Як випливає з форми ψ , $\bar{x} = 0$ і $\bar{p} = 0$, і ми одержимо для η_{11}

$$\eta_{11} = \frac{h}{2i} |D|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-(a+ib)\frac{x^2}{2}\right] \left(x \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} x\right) \exp\left[-(a-ib)\frac{x^2}{2}\right] dx.$$

Інтегруючи по частинах в інтегралі

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-(a+ib)\frac{x^2}{2}\right] \frac{\partial}{\partial x} x \exp\left[-(a-ib)\frac{x^2}{2}\right] dx$$

і використовуючи співвідношення

$$\frac{\partial}{\partial x} \exp\left[-(a+ib)\frac{x^2}{2}\right] = -x(a+ib) \exp\left[-(a+ib)\frac{x^2}{2}\right],$$

одержимо остаточно

$$\eta_{11} = h |D|^2 b \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} x^2 dx = \frac{hb}{2a}. \quad (6.17)$$

З цього результату бачимо, що для виконання умови 2 необхідно, щоб у (6.14) c було уявним числом: $c = ia$, де a — дійсне число; з умови ж існування нормувального інтеграла випливає, що $a > 0$. Таким чином, ψ , при якому добуток дисперсій для координати та відповідного імпульсу є мінімальним, має вигляд

$$\psi = c'' \exp\left(\frac{i\bar{p}x}{h}\right) \exp\left[-\frac{a}{2h}(x - \bar{x})^2\right]. \quad (6.18)$$

Відзначимо фізичний зміст другої умови. Як відомо, у класичній статистичній фізиці величина

$$\eta = \overline{(x - \bar{x})(p - \bar{p})} \quad (6.19)$$

є кількісною мірою кореляції між величинами x та p . Необхідно умовою статистичної незалежності величин x та p є рівність нулю величини η . Розглянута нами величина η_{11} є відповідним квантовим аналогом і має зміст міри кореляції

$$\eta_{11} = \frac{\overline{\alpha\beta + \beta\alpha}}{2} = \frac{1}{2} \overline{[(A - \bar{A})(B - \bar{B}) + (B - \bar{B})(A - \bar{A})]}. \quad (6.20)$$

§ 7. Зміна стану системи в часі

Для опису зміни стану системи в часі є дві цілком рівноправні можливості. Розглянемо спершу метод, в якому вигляд оператора фізичної величини не змінюється з часом, а від часу залежить лише хвильова функція, що описує стан. Якщо спектр власних значень оператора для всіх t залишається незмінним, таке представлення можливе і обґрунтоване. Останнє ілюструється простим міркуванням. Уявімо собі, що в початковий момент часу хвильова функція є власною функцією оператора L і відповідна величина має певне значення. Взагалі кажучи, в деякий інший момент часу ця величина може мати інше значення. Інакше кажучи, рівняння, якому задовольняла функція ψ в початковий момент:

$$L\psi = \lambda\psi$$

з певним λ , в інший момент часу цією функцією вже не задовольняється. Якщо математична форма оператора залишається з часом незмінною, то єдина можливість змін полягає у залежності хвильової функції від часу. Залежність хвильової функції від часу будемо відзначати, записуючи t як її аргумент: $\psi(x, t)$. Еволюцію стану системи в часі можна тоді символічно записати так:

$$\psi(x, t) = S(t)\psi(x, 0), \quad (7.1)$$

де $S(t)$ деякий оператор, що непереривно залежить від t і задовольняє умові $S(0) = 1$.

Фізично важливою умовою, що випливає з статистичного постулату та статистичного змісту хвильової функції, є незалежність від часу умови нормування. Для забезпечення цієї умови оператор $S(t)$ повинен мати особливі властивості. Дія оператора S , взагалі кажучи, перетворює функцію $\psi(x, 0)$ на нову функцію: $\psi' = \psi(x, t)$, і ми можемо записати з визначення спряженого оператора, що

$$\int \bar{g}S\psi(x, 0) d\tau = \int \overline{(S^+ g)}\psi(x, 0) d\tau. \quad (7.2)$$

Звідси, покладаючи $g = S\psi(x, 0)$, маємо

$$\int \overline{S\psi(x, 0)}S\psi(x, 0) d\tau = \int \overline{S^+ S\psi(x, 0)}\psi(x, 0) d\tau,$$

або в зв'язку з (7.1)

$$\int \overline{\psi(x, t)}\psi(x, t) d\tau = \int \overline{[S^+ S\psi(x, 0)]}\psi(x, 0) d\tau. \quad (7.3)$$

Отже, для того, щоб нормувальний інтеграл був незмінним з часом, треба, щоб оператор S був унітарним ($S^+ S = 1$).

Розглянемо тепер другий спосіб представлення, коли від часу залежить форма оператора, а хвильова функція весь час залишається незмінною. Оператори в цьому представленні будемо позначати $L_t = L(t)$.

За загальною теорією представлень ми можемо твердити, що унітарному перетворенню функцій

$$\psi(x, 0) = S^+\psi(x, t) \quad (7.4)$$

відповідає унітарне перетворення операторів

$$L_t = S^+ LS. \quad (7.5)$$

Легко бачити, що рівняння

$$\psi'(x, t) = L\psi(x, t), \quad (7.6)$$

$$\psi'(x, 0) = L_t\psi(x, 0)$$

еквівалентні і одне може бути одержане з другого в зв'язку з (7.4) і (7.5).

Таким чином, у другому представленні оператор фізичної величини змінюється з часом за математичною формою. Інакше кажучи, в різні моменти часу одна і та сама фізична величина описується, по суті, різними операторами, в той час коли функція, на яку діє оператор, залишається незмінною (вона може містити час лише як параметр).

В першому представленні від часу залежить математична форма функції, а в другому математична форма оператора фізичної величини. Перше представлення називається шредінгерівським, а друге гейзенбергівським.

Оператор швидкості зміни фізичної величини

Спираючись на гейзенбергівський метод представлення операторів, ми можемо визначити оператор швидкості зміни величини L як похідну по часу оператора L_t . Обчислимо похідну від L_t :

$$\frac{dL_t}{dt} = \dot{S}^+ LS + S^+ \frac{\partial L}{\partial t} S + S^+ L \dot{S}, \quad (7.7)$$

де врахована можлива явна залежність L від часу. Для того, щоб знайти оператор похідної в незмінній з часом формі, треба в (7.7) виконати обернене перетворення, тобто

$$\frac{dL}{dt} = S \frac{dL_t}{dt} S^+ = \dot{S} S^+ L S S^+ + S S^+ \frac{\partial L}{\partial t} S S^+ + S S^+ L \dot{S} S^+,$$

звідки

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + S \dot{S}^+ L + L \dot{S} S^+. \quad (7.8)$$

Диференціюючи по часу умову унітарності оператора $S (SS^+ = 1)$

$$S \dot{S}^+ + \dot{S} S^+ = 0, \quad \dot{S} S^+ = -S \dot{S}^+$$

і вводячи позначення $i \dot{S} S^+ = \frac{H^*}{\hbar}$, маємо

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (H^* L - L H^*) = \frac{\partial L}{\partial t} + [H^*, L]. \quad (7.9)$$

Легко бачити, що введений оператор H^* — самоспряженний. Дійсно,

$$(i h \dot{S} S^+)^+ = -i h S \dot{S}^+ = i h \dot{S} S^+.$$

Застосовуючи тепер формулу (7.9) для випадку $L = H$, де H — оператор Гамільтона, явно не залежний від часу, одержимо

$$\frac{dH}{dt} = \frac{i}{\hbar}(H^*H - HH^*).$$

Закон збереження енергії тоді формулюється так:

$$H^*H - HH^* = 0. \quad (7.10)$$

Це співвідношення буде виконуватись незалежно від конкретного вигляду оператора Гамільтона, тобто для різних систем, лише тоді, коли H^* буде просто функцією від H . Залишаючи в теорії $H^* = f(H)$, ми, порівнюючи результати теорії з досвідом, переконуємося, що повинно бути $H^* = f(H) = H$. Таким чином, оператор похідної остаточно набуває вигляду

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}(HL - LH) = \frac{\partial L}{\partial t} + [H, L]. \quad (7.11)$$

Це так звані квантові рівняння руху, що при записі через символ дужок Пуассона співпадають за зовнішньою формою з виразом для похідної по часу в класичній механіці.

Коли б ми відразу по аналогії з класичною теорією поклали в (7.10) $H^* = H$, то ми могли б вивести закон збереження енергії при гамільтоніані, явно не залежному від часу.

Таким чином, можемо твердити, що

$$ih\dot{S}S^+ = H. \quad (7.12)$$

Якщо оператор Гамільтона не залежить явно від часу, то це рівняння має розв'язок:

$$S(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}. \quad (7.13)$$

Зауважимо далі, що, за визначенням оператора $S(t)$,

$$S(t_1)S(t_2) = S(t_1 + t_2)$$

і, зокрема,

$$S(t)S(-t) = S(0) = 1.$$

Звідси для H , незалежного від часу, маємо

$$S^+(t) = S^{-1}(t) = S(-t) = e^{\frac{i}{\hbar}Ht}.$$

Хвильове рівняння

Запишемо знову закон зміни хвильової функції з часом через оператор $S(t)$.

$$\psi(x, t) = S(t)\psi(x, 0). \quad (7.1)$$

Цей закон зміни можна записати за допомогою оператора Гамільтона у формі рівняння відносно функції $\psi(x, t)$. Дійсно, продиференціюмо по часу рівність (7.1)

$$\frac{\partial\psi(x, t)}{\partial t} = \dot{S}\psi(x, 0),$$

або

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \dot{S} S^+ \psi(x, t).$$

Замінюючи $\dot{S} S^+$ згідно з (7.12), одержуємо

$$H\psi - ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \quad (7.14)$$

Це так зване хвильове рівняння, або рівняння Шредінгера, що містить час, яке описує еволюцію стану системи в часі ¹.

Зауважимо, що ми можемо записати квантовий аналог канонічних рівнянь Гамільтона. Дійсно, використаємо знайдені раніше вирази

$$\frac{\partial f}{\partial x} = [p_x, f], \quad \frac{\partial L}{\partial p_x} = -[x, L],$$

де f є функцією координат частинки $f(x, y, z)$, а L — оператор, який є суммою членів вигляду $a_n p_x^n$, де a_n — коефіцієнти, незалежні від координати x . Якщо оператор Гамільтона H має вигляд

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U(x, y, z),$$

то

$$\frac{\partial H}{\partial x} = [p_x H], \quad \frac{\partial H}{\partial p_x} = -[x, H],$$

або, за квантовими рівняннями руху,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x}, \quad \frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}.$$

Аналогічні рівняння мають місце і для інших складових, отже

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_{x_i}}, \quad \frac{dp_{x_i}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_i} (i = 1, 2, 3).$$

Реалізація гейзенбергівського представлення. Стационарні стани

Побудова такого представлення операторів, у якому математична форма оператора фізичної величини залежить від часу, може бути фактично здійснена в такий спосіб.

Розглянемо розв'язки хвильового рівняння (7.14) $\psi_n(x, t)$, які задовольняють початковим умовам

$$\psi_n(x, 0) = \psi_n(x), \quad (7.15)$$

де система функцій $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots, \psi_n(x) \dots$ є ортонормована і замкнена. Можна довести, що система розв'язків хвильового рівняння

¹ Оскільки (7.12) є постулатом, який стверджуються досвідом, то і рівняння (7.14) є постулюваним, а не виведеним. Хвильове рівняння (7.14) входить в комплекс основних припущень квантової механіки, на якому будується вся теорія, і не може бути виведеним в звичайному розумінні цього слова.

$\psi_1(x, t), \psi_2(x, t), \dots, \psi_n(x, t) \dots$ теж буде ортонормованою і замкненою для всякого моменту часу t .

Нехай $\psi(x, 0)$ є хвильова функція, що описує початковий стан дослідженії системи. Згідно з умовами, зазначеними вище, цю функцію можна розкласти по системі «початкових умов» $\psi_n(x)$

$$\psi(x, 0) = \sum_n c(n) \psi_n(x). \quad (7.16)$$

Тоді стан системи в довільний момент t можна представити як розклад по системі розв'язків хвильового рівняння, підпорядкованих цим початковим умовам,

$$\psi(x, t) = \sum_n c(n) \psi_n(x, t), \quad (7.17)$$

причому $c(n)$ є ті самі коефіцієнти, що і у (7.16). Коли ми за систему функцій (7.15) приймемо систему власних функцій оператора механічної величини, то, як відомо, $c(n)$ треба розглядати як хвильову функцію у n -представленні, тобто в такому представленні, у якому за незалежну змінну обрана величина n (див. канонічне перетворення). Отже, $c(n)$ є хвильовою функцією системи як у початковий момент часу, так і будь-який інший. У змінних n залежність стану системи від часу подається не зміною хвильової функції, а зміною форми оператора. Ми можемо знайти матрицю (або ядро) деякого оператора L в цих нових змінних:

$$(n \mid L_t \mid n') = \int \bar{\psi}_n(x, t) L \psi_{n'}(x, t) d\tau. \quad (7.18)$$

Матриця $(n \mid L_t \mid n')$ дає оператор L_t , форма якого залежить від часу. З попередніх формул можна знайти ядро оператора $S(t)$, який перетворює хвильову функцію початкового стану у хвильову функцію в даний момент часу. Дійсно, з (7.16) маємо, що

$$c(n) = \int \bar{\psi}_n(x') \psi(x', 0) dx'.$$

Підставляючи у (7.17), одержимо

$$\psi(x, t) = \int \left(\sum_n \bar{\psi}_n(x') \psi_n(x, t) \right) \psi(x', 0) dx'.$$

Звідси випливає, що ядро оператора S визначається формулою

$$S(x, x', t) = \sum_n \bar{\psi}_n(x') \psi_n(x, t). \quad (7.19)$$

Те, що ми записували всі формули у такому вигляді, який відповідає дискретній сукупності функцій «початкових умов» $\psi_n(x)$, не має значення. Аналогічні міркування мають місце, якщо роль початкових умов відіграють власні функції оператора з непереривним спектром. Розглянемо тепер конкретний випадок, коли за систему функцій $\psi_n(x)$ взято власні функції

оператора енергії розглядуваної системи H і припустимо, що H не залежить від часу. Спільні розв'язки хвильового рівняння і рівняння на власні значення та власні функції оператора енергії в кожний момент часу, як легко перевірити, мають вигляд

$$\psi_n(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(x), \quad (7.20)$$

де $\psi_n(x) = \psi_n(x, 0)$ є розв'язком рівняння Шредінгера

$$H\psi_n(x) = E_n \psi_n(x).$$

Матричне представлення оператора L_t тоді буде

$$(n | L_t | n') = e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t} \int \bar{\psi}_n(x) L \psi_{n'}(x) d\tau = e^{i \omega_{nn'} t} (n | L | n'), \quad (7.21)$$

де $\omega_{nn'}$ — борівська частота, $\omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}$, а $(n | L | n')$ — звичайний матричний елемент оператора L у шредінгерівському представленні — тобто обрахований за допомогою власних функцій оператора H , незалежних від часу $\psi_n(x) = \psi_n(x, 0)$.

У 1925 р. Гейзенберг, незалежно від Шредінгера і Дірака, розвинув квантову механіку у матричній формі¹. В цій формі теорії фізичним величинам приводились у відповідність не оператори, а матриці вигляду (7.21) — гейзенбергівські матриці. В зв'язку з цим представлення операторів, у якому залежність від часу покладено на вигляд самого оператора, й називають гейзенбергівським представленням.

Хвильові функції (7.20) описують стани особливого типу. Дійсно, функції (7.20) є спільними розв'язками хвильового рівняння і рівняння Шредінгера, тобто для будь-якого моменту часу є власними функціями оператора енергії для фіксованого власного значення E_n . Таким чином, ці функції описують стани, у яких енергія весь час зберігає стало значення і виражают закон збереження енергії. Стани з певною енергією, що описуються хвильовими функціями вигляду

$$\psi_n(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(x); \quad H\psi_n(x) = E_n \psi_n(x),$$

ми будемо називати стаціонарними станами системи з гамільтоніаном H .

Зміна середніх значень в часі

Будемо розглядати представлення Шредінгера, у якому математична форма операторів залишається з часом незмінною, а зміна стану системи з часом описується залежною від часу функцією $\psi(x, t)$, причому, як ми знаємо, ця функція $\psi(x, t)$ повинна бути розв'язком хвильового рівняння

$$H\psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0.$$

Запишемо вираз для середнього значення величини, що описується оператором L в стані з хвильовою функцією $\psi(x, t)$:

$$\overline{\overline{L}} = \frac{\int \bar{\psi}(x, t) L \psi(x, t) d\tau}{\int \bar{\psi}(x, t) \psi(x, t) d\tau} \quad (7.22)$$

¹W. Heisenberg, Zs. f. Phys. 33, 879 (1925); M. Born, W. Heisenberg a. P. Jordan, Zs. f. Phys. 35, 557 (1925).

Як ми показали раніше, унітарність оператора $S(t)$ забезпечує незмінність з часом інтеграла нормування, що стойть в знаменнику формули для $\bar{\bar{L}}^1$.

Отже, коли функція ψ в початковий момент була нормована, то знаменник у (7.22) весь дальший час залишається рівним одиниці. Щоб знайти закон зміни середніх значень з часом, треба дослідити чисельник у формулі (7.22). Припускаючи, що ψ нормована, маємо

$$\frac{d\bar{\bar{L}}}{dt} = \frac{d}{dt} \int \bar{\psi} L \psi d\tau = \int \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} L \psi d\tau + \int \bar{\psi} \frac{\partial}{\partial t} (L \psi) d\tau. \quad (7.23)$$

Підставляючи замість $\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t}$ його вираз з рівняння комплексно спряженого до (7.14)

$$\bar{H}\bar{\psi} + ih \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = 0, \quad (7.24)$$

одержимо

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\psi} L \psi d\tau = \frac{i}{h} \int \bar{H}\bar{\psi} L \psi d\tau + \int \bar{\psi} \frac{\partial}{\partial t} (L \psi) d\tau.$$

Перший інтеграл в правій частині перетворимо, використавши самостряженість H . Тоді

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int \bar{\psi} L \psi d\tau &= \frac{i}{h} \int \bar{\psi} \left(H - ih \frac{\partial}{\partial t} \right) L \psi d\tau = \\ &= \frac{i}{h} \int \bar{\psi} \left\{ HL\psi - ih \left(\frac{\partial L}{\partial t} \right) \psi - ihL \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\} d\tau. \end{aligned}$$

Замінюючи знову похідну $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ згідно з хвильовим рівнянням, запишемо остаточно

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\psi} L \psi d\tau = \int \bar{\psi} \left[\frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{h} (HL - LH) \right] \psi d\tau. \quad (7.25)$$

Використовуючи визначення оператора похідної, одержуємо форму

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\psi} L \psi d\tau = \int \bar{\psi} \frac{dL}{dt} \psi d\tau. \quad (7.26)$$

Похідна від середнього значення дорівнює середньому значенню похідної. Аналогічно доводиться відповідна властивість матричних елементів в гейзенбергівському представленні, тобто

$$\frac{d}{dt} (n | L_t | m) = \left(n \left| \frac{dL_t}{dt} \right| m \right). \quad (7.27)$$

¹ Ясно, що цей факт теж випливає із хвильового рівняння, бо воно було побудоване з використанням умови унітарності оператора S . Нагадуємо, що самоспряженість оператора Гамільтона $H = ih\dot{S}S^+$ теж зв'язана з унітарністю оператора $S(t)$.

Матриці

Гейзенбергівські матриці величини, що відповідає оператору L :

$$(n | L_t | m) e^{i\omega_{nm} t} (n | L | m), \quad \omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar},$$

мають прості властивості. Оскільки $(n | L | m)$ — це матричний елемент незалежний від часу (припускаємо, що L не містить часу явно), то

$$\left(n \left| \frac{dL_t}{dt} \right| m \right) = i\omega_{nm} (n | L_t | m), \quad (7.28)$$

або для незалежних від часу матричних елементів, після скорочення на спільний множник $e^{i\omega_{nm} t}$, одержуємо

$$\left(n \left| \frac{dL}{dt} \right| m \right) = i\omega_{nm} (n | L | m) \quad (7.29)$$

Задання матриці еквівалентне заданню оператора. Задання матриці дає, в принципі, можливість визначити власні значення фізичної величини і відповідні власні функції.

Розглянемо хвильову функцію в деякий фіксований момент часу і розкладемо її по незалежних від часу власних функціях оператора H

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m.$$

Підставляючи цей розклад в рівняння на власні функції оператора L

$$L\psi = \lambda\psi,$$

одержимо

$$\sum_m c_m (L\psi_m) = \lambda \sum_m c_m \psi_m.$$

Помножимо тепер обидві частини цієї рівності на $\bar{\psi}_n$ і проінтегруємо по просторі, тоді

$$\sum_m c_m \int \bar{\psi}_n L\psi_m d\tau = \lambda \sum_m c_m \int \bar{\psi}_n \psi_m d\tau \quad (7.30)$$

Через ортонормованість системи функцій $\bar{\psi}_n$ інтеграл $\int \bar{\psi}_n \psi_m d\tau = \delta_{nm}$. Якщо для матричного елемента $\int \bar{\psi}_n L\psi_m d\tau = (n | L | m)$ ввести більш скорочене позначення, яке будемо вживати для матричних елементів, незалежних від часу L_{nm} , то (7.30) можна записати у вигляді

$$\sum_m (L_{nm} - \lambda\delta_{nm}) c_{nm} = 0. \quad (7.31)$$

(7.31) є системою алгебраїчних однорідних рівнянь першого степеня відносно коефіцієнтів c_m . Необхідно умовою існування нетривіального розв'язку є рівність детермінанта системи нулю:

$$| L_{nm} - \lambda\delta_{nm} | = 0. \quad (7.32)$$

Вище детермінант записаний у символічній формі із зазначенням загального вигляду елементів. Корені рівняння (7.32), в якому λ розглядається як невідоме, визначають власні значення λ . Сукупність величин c_m , що задовольняють (7.31), при певному λ з тих, що є коренями (7.32), визначає власну функцію.

Коли матричні елементи

$$L_{nm} = \int \bar{\psi}_n L \psi_m d\tau$$

обчислити за допомогою функції $\bar{\psi}_n$, що є власними функціями самого оператора L , то

$$L_{nm} = \int \bar{\psi}_n L \psi_m d\tau = \int \bar{\psi}_n \lambda_m \psi_m d\tau = \lambda_m \int \bar{\psi}_n \psi_m d\tau = \lambda_m \delta_{nm},$$

тобто в цьому випадку матричні елементи L_{mm} рівні власним значенням, а L_{nm} при $n \neq m$ рівні нулеві. Елементи L_{mm} звуться діагональними, а про саму матрицю кажуть, що вона має діагональну форму. У енергетичному представленні, коли за функції ψ_n беруться функції стаціонарних станів (гейзенбергівські матриці), діагональною є матриця енергії (а також всіх величин, що мають певні значення у стаціонарних станах).

Рівняння непереривності

Розглянемо хвильове рівняння у випадку потенціальних сил

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{h^2}{2m} \Delta \psi + U(x, y, z) \psi \quad (7.33)$$

і рівняння комплексно спряжене до нього

$$-ih \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = -\frac{h^2}{2m} \Delta \bar{\psi} + U(x, y, z) \bar{\psi}. \quad (7.34)$$

Помножуючи перше рівняння на $\bar{\psi}$, а друге на ψ та віднімаючи одне від другого, одержимо

$$ih \left(\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \right) = -\frac{h^2}{2m} (\bar{\psi} \Delta \psi - \psi \Delta \bar{\psi}),$$

або

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\psi} \psi) = \frac{ih}{2m} \operatorname{div} (\bar{\psi} \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \bar{\psi}), \quad (7.35)$$

$\bar{\psi} \psi = |\psi|^2$ є густина імовірності $W = |\psi|^2$. Якщо тепер ввести вектор \vec{S} :

$$\vec{S} = \frac{ih}{2m} (\psi \vec{\nabla} \bar{\psi} - \bar{\psi} \vec{\nabla} \psi),$$

то рівняння (7.35) запишеться у формі рівняння непереривності:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{S} = 0. \quad (7.36)$$

Вектор \vec{S} є вектором густини струму імовірності.

Величину $W = |\psi|^2$ можна розглядати як середню густину числа частинок, тоді \vec{S} має зміст середнього потоку частинок через одиницю поверхні за одиницю часу. Рівняння непереривності (7.36) формулює закон зберігання числа частинок. Інтегруючи (7.36) по об'єму V , будемо мати інтегральну форму цього рівняння

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V W d\tau = - \int_V \operatorname{div} \vec{S} d\tau = - \int_{\sigma} S_n d\sigma, \quad (7.37)$$

де σ — поверхня, що охоплює об'єм V . Поширюючи інтегрування на весь простір ($V \rightarrow \infty$) і застосовуючи граничну умову обернення ψ в нуль на безмежності, одержимо знову вже відомий нам результат

$$\frac{d}{dt} \int W d\tau = 0,$$

тобто повна імовірність знайти частинку де-небудь у просторі не змінюється з часом.

Легко записати рівняння непереривності для маси та заряду. Введемо середню густину речовини (маси) $\rho_m = m|\psi|^2$, де m — маса частинки, та середню густину струму речовини (маси) —

$$\vec{S}_m = \frac{i\hbar}{2} (\psi \vec{\nabla} \bar{\psi} - \bar{\psi} \vec{\nabla} \psi). \quad (7.38)$$

Тоді матимемо

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{S}_m = 0. \quad (7.39)$$

Введемо середню густину заряду $\rho_e = e|\psi|^2$, де e — заряд частинки, та середню густину електричного струму —

$$\vec{S}_e = \frac{ie\hbar}{2m} (\psi \vec{\nabla} \bar{\psi} - \bar{\psi} \vec{\nabla} \psi) \quad (7.40)$$

і одержимо закон збереження заряду:

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{S}_e = 0. \quad (7.41)$$

З рівняння (7.37) при поширенні інтегрування на весь простір ($V \rightarrow \infty$) випливає

$$\int \operatorname{div} \vec{S} d\tau = 0.$$

В одномірному випадку ця рівність запишеться зовсім просто:

$$\int \frac{dS_x}{dx} dx = 0,$$

Якщо в деякій точці $x = a$ існує розрив непереривності потенціальної енергії, то при інтегруванні ця точка повинна бути виключеною. В зв'язку з цим ми одержимо після інтегрування

$$S_x(+\infty) - S_x(a+0) + S_x(a-0) - S_x(-\infty) = 0.$$

Густина струму S_x на безмежності повинна бути рівною нулеві, бо хвильові функції на безмежності зникають (у випадку власних функцій непереривного спектра роль функцій у відповідних інтегралах виконують власні диференціали, які зникають на безмежності).

Отже, ми здобуваємо умову непереривності густини струму

$$S_x(a+0) = S_x(a-0).$$

з якої безпосередньо випливають умови непереривності хвильової функції та її першої похідної в точці розриву непереривності потенціальної енергії

$$(\psi)_{a+0} = (\psi)_{a-0}, \quad \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{a+0} = \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{a-0}$$

Представлення взаємодії

Крім двох основних представлень — шредінгерівського та гейзенбергівського, в квантовій механіці розглядають ще одне специфічне представлення, яке називається представленням взаємодії.

Розглянемо деяку квантовомеханічну систему з гамільтоніаном, поданим у представленні Шредінгера:

$$H = H_0 + H_1, \quad (7.42)$$

де H_0 будемо називати гамільтоніаном вільної системи, а H_1 — гамільтоніаном взаємодії. В багатьох практичних питаннях розділення гамільтоніана H на дві частини, з яких друга H_1 описує взаємодію між елементами, що складають систему, має безпосередній фізичний зміст.

Введемо канонічне перетворення

$$\varphi(x, t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} \psi(x, t), \quad L(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} L e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}, \quad (7.43)$$

де $\psi(x)$ — хвильова функція, яке відрізняється від перетворення, що здійснює перехід від шредінгерівського до гейзенбергівського представлення тим, що в оператор перетворення входить лише гамільтоніан вільної системи, а не повний гамільтоніан H . Знайдемо закон зміни функції $\varphi(x, t)$ з часом. Диференціюючи перше з співвідношень (7.43) та використовуючи те, що

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi,$$

одержимо

$$ih \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -H_0 \varphi + e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} (H_0 + H_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \varphi = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} H_1 e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \varphi, \quad (7.44)$$

тобто

$$ih \frac{\partial \varphi}{\partial t} = H_1(t) \varphi, \quad (7.45)$$

де

$$H_1(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} H_1 e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}. \quad (7.46)$$

Отже, функція φ задовольняє хвильовому рівнянню з гамільтоніаном $H_1(t)$. Цю функцію $\varphi(x, t)$ називають хвильовою функцією у представленні

взаємодії, а перетворення (7.43) дає перехід від представлення Шредінгера до представлення взаємодії.

Розглянемо тепер зміну з часом операторів у представленні взаємодії. Якщо продиференціюємо друге співвідношення (7.43), матимемо для явно незалежних від часу L

$$\frac{dL(t)}{dt} = [H_0, L(t)], \quad (7.47)$$

що відрізняється від аналогічного закону у гейзенбергівському представленні тим, що замість повного гамільтоніана H фігурує вільний гамільтоніан H_0 .

Рівняння руху

Обмежуючись, як і раніше, випадком потенціального поля, наприклад електростатичного (узагальнення в зв'язку з наявністю магнітного поля поєдамо пізніше), розглянемо рівняння руху частинки — визначимо оператори швидкості та прискорення. Застосуємо загальний вираз

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HL - LH)$$

спочатку для випадку $L = x$.

Оскільки оператор Гамільтона має вигляд

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

ми одержимо

$$\frac{dx}{dt} = \frac{i}{2mh} (p_x^2 x - xp_x^2) = \frac{i}{2mh} \{p_x (p_x x - xp_x) + (p_x x - xp_x) p_x\}.$$

звідси, використавши те, що $\frac{i}{\hbar} (p_x x - xp_x) = 1$, маємо

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p_x}{m}.$$

Аналогічно одержуємо, що

$$\frac{dy}{dt} = \frac{p_y}{m}, \quad \frac{dz}{dt} = \frac{p_z}{m},$$

Отже,

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{p_i}{m}. \quad (7.48)$$

Візьмемо тепер $\frac{dp_x}{dt}$:

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{i}{\hbar} (Hp_x - p_x H) = \frac{i}{\hbar} (Up_x - p_x U) = -\frac{\partial U}{\partial x},$$

і аналогічно для інших складових, отже,

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x_i} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (7.49)$$

Рівняння (7.48), (7.49) за зовнішньою формою співпадають з класичними, але в цих рівняннях фігурують оператори. Коли ми тепер перейдемо від операторів до середніх значень величин в певному стані системи ψ , то одержимо

$$\int \bar{\psi} \frac{dp_i}{dt} \psi d\tau = - \int \bar{\psi} \frac{\partial U}{\partial x_i} \psi d\tau.$$

Лівий бік можна перетворити згідно із знайденим вище правилом про те, що середнє значення від похідної по часу дорівнює похідній від середнього значення:

$$\int \bar{\psi} \frac{dp_i}{dt} \psi d\tau = \frac{d}{dt} \int \bar{\psi} p_i \psi d\tau = \frac{d}{dt} \int \bar{\psi} m \frac{dx_i}{dt} \psi d\tau = m \frac{d^2}{dt^2} \int \bar{\psi} x_i \psi d\tau.$$

Ми приходимо до так званих рівнянь Еренфеста:¹

$$m \frac{d^2}{dt^2} \int x_i \bar{\psi} \psi d\tau = - \int \frac{\partial U}{\partial x_i} \bar{\psi} \psi d\tau. \quad (7.50)$$

Ці рівняння за зовнішнім виглядом нагадують рівняння Ньютона класичної механіки, але вони сформульовані для середніх значень відповідних величин. Ми бачимо, що співвідношення між середніми значеннями величин в квантовій механіці мають таку саму форму, як відповідні співвідношення між величинами в класичній механіці. Рівняння Еренфеста ми розглянемо спеціально при аналізі зв'язку квантової механіки з класичною.

В зв'язку з тільки що наведеними міркуваннями визначимо інтеграл руху як величину, середнє значення якої внаслідок хвильового рівняння залишається незмінним при будь-якому початковому стані системи. З рівняння (7.25) тоді випливає, що для того, щоб оператор L був інтегралом руху, необхідно і досить, щоб виконувалась умова

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HL - LH) = 0. \quad (7.51)$$

Доведемо, що коли оператор L задовольняє умові (7.51), то його власні функції можна обрати так, щоб вони були одночасно розв'язками хвильового рівняння. Оскільки розв'язок рівняння

$$L\psi = \lambda\psi \quad (7.52)$$

визначається з точністю до довільного множника, не залежного від змінних, які визначають представлення оператора L , приймемо за розв'язок (7.52) $\psi' = C\psi$, де ψ не залежить від часу, а C може від нього залежати, і будемо шукати C , при якому ψ' буде розв'язком хвильового рівняння.

Підставимо $\psi' = C\psi$ у хвильове рівняння

$$HC\psi - i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} \psi = 0$$

і застосуємо до обох частин оператор L :

$$LHC\psi - i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} L\psi = 0.$$

¹P. Ehrenfest, Zs. f. Phys., 45, 455 (1927).

Використовуючи (7.51), маємо

$$HLC\psi + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial L}{\partial t} C\psi - i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} L\psi = 0. \quad (7.53)$$

Віднімемо і додамо в лівій частині $LHC\psi$, тоді

$$\frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HL - LH) \right) C\psi + LHC\psi - i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} \lambda\psi = 0.$$

Перший член, згідно з (7.51), дорівнює нулеві. Отже,

$$LHC\psi - i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} \lambda\psi = 0. \quad (7.54)$$

Помножимо це рівняння на $\bar{\psi}$ і проінтегруємо по простору:

$$C \int \bar{\psi} LH\psi d\tau = i\hbar \lambda \int \bar{\psi} \psi d\tau \cdot \frac{\partial C}{\partial t}.$$

Звідки

$$\frac{\partial}{\partial t} \ln C = \frac{\int \bar{\psi} LH\psi d\tau}{\lambda i\hbar \int \bar{\psi} \psi d\tau}, \quad C = C_0 e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \frac{\int \bar{\psi} LH\psi d\tau}{\lambda \int \bar{\psi} \psi d\tau} dt}, \quad (7.55)$$

де C_0 визначається з умови нормування. Якщо оператори L та H явно від часу не залежать, то

$$C = C_0 e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\int \bar{\psi} LH\psi d\tau}{\lambda \int \bar{\psi} \psi d\tau} \cdot t}. \quad (7.56)$$

Коли $L = H$, ми одержуємо (у випадку незалежності H від часу явно) відомі функції стаціонарних станів

$$\psi = \psi_0(x, y, z, E) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}, \quad (7.57)$$

де $\psi_0(x, y, z, E)$ — розв'язок рівняння Шредінгера $H\psi_0 = E\psi_0$. Зауважимо, що з розв'язків (7.57) можна побудувати розв'язок хвильового рівняння, що задовольняє довільним початковим умовам

$$\psi(x, y, z, 0) = f(x, y, z). \quad (7.58)$$

Для цього досить розкласти $f(x, y, z)$ в ряд за системою функцій $\psi_0(x, y, z, E)$

$$f(x, y, z) = \sum_E C(E) \psi_0(x, y, z, E)$$

і кожний коефіцієнт розкладу домножити на $e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$. Тоді шуканий розв'язок буде

$$\psi = \sum_E C(E) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \psi_0(x, y, z, E). \quad (7.59)$$

Якщо H не залежить від часу явно, тоді знання інтегралів руху, які комутують між собою, може полегшити задачу розв'язування рівняння Шредінгера. Справді, оскільки при комутації інтегралів руху між собою вони і гамільтоніан мають спільні власні функції, можна спочатку розв'язати найлегше з рівнянь на власні функції розглядуваних операторів, а потім так обрати розв'язки, щоб вони були одночасно розв'язками інших рівнянь.

Розділ III

ОДНОВИМІРНІ ПРОБЛЕМИ

§ 8. Стационарні стани одновимірних систем

Рівняння Шредінгера для гармонічного осцилятора

Розглянемо просторовий гармонічний осцилятор, для якого оператор Гамільтона має вигляд:

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2}m(\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2 + \omega_3^2 z^2) \quad (8.1)$$

Легко переконатись у тому, що оператори

$$H_i = \frac{1}{2m}p_i^2 + \frac{1}{2}\omega_i^2 x_i^2 \quad (i = 1, 2, 3) \quad (8.2)$$

комутують між собою і комутують з оператором H (тобто є інтегралами руху, що комутують між собою). Таким чином, ми можемо одночасно розглядати рівняння

$$H\psi = E\psi, \quad H_1\psi = E_1\psi, \quad H_2\psi = E_2\psi, \quad H_3\psi = E_3\psi \quad (8.3)$$

де

$$H = H_1 + H_2 + H_3, \quad E = E_1 + E_2 + E_3.$$

Оскільки рівняння $H_i\psi = E_i\psi$ мають один і той же вигляд, досить розглянути лише одне з них, наприклад:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega_1^2 x^2 \psi = E_1 \psi. \quad (8.4)$$

Внаслідок того, що в першому рівнянні (8.3) змінні розділяються, розв'язок для просторового осцилятора буде добутком розв'язків для лінійних осциляторів, відповідно в напрямках x , y та z .

Лінійний гармонічний осцилятор ¹

Розглянемо докладно рівняння для лінійного гармонічного осцилятора (8.4). Введемо безрозмірний параметр

$$\frac{E_1}{\hbar\omega_1} = \lambda$$

¹E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4), 79, 489 (1926); Naturwiss. 14, 664 (1926); A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Wellenmech. Ergänzungsband, Braunschweig, 1929. Див. переклади А. Зоммерфельд, Волновая механика, ГТ-ТИ, 1933 та новий переклад А. Зоммерфельд, Строение атома и спектры, ГИТТЛ, М., 1956.

та відповідну нову змінну $\xi = x\sqrt{\frac{m\omega_1}{h}}$. Тоді рівняння (8.4) набуде форми

$$-\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \xi^2\psi = 2\lambda\psi. \quad (8.5)$$

Перше ніж будувати розв'язок рівняння, проведемо аналіз асимптотичної поведінки його при $\xi \rightarrow \pm\infty$ ($\xi = \pm\infty$ є особливими точками рівняння). Знання асимптотики розв'язку дасть нам можливість сформулювати граничні умови для шуканої функції, через яку буде визначений точний розв'язок рівняння.

Зробимо підстановку

$$\frac{d}{d\xi} \ln \psi = f. \quad (8.6)$$

Рівняння для функції f матиме при цьому вигляд

$$\frac{df}{d\xi} + f^2 = \xi^2 - 2\lambda. \quad (8.7)$$

Асимптотичну форму f будемо шукати у вигляді ряду по обернених степенях ξ :

$$f = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^{1-k}. \quad (8.8)$$

Підставляючи цей розклад в рівняння та прирівнюючи коефіцієнти при одинакових степенях ξ , одержуємо вирази для a_0, a_1, a_2 :

$$a_0^2 = 1, \quad a_1 = 0, \quad (2a_2 + 1)a_0 = -2\lambda.$$

Звідси при $a_0 = +1$ одержуємо ряд

$$f = \xi - \frac{\lambda + \frac{1}{2}}{\xi} + \dots$$

, а при $a_0 = -1$

$$f = -\xi + \frac{\lambda - \frac{1}{2}}{\xi} + \dots$$

Відповідні вирази для шуканої функції ψ мають вигляд

$$\psi_1 = e^{\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{-\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots), \quad \psi_2 = e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots), \quad (8.9)$$

де невисписані члени в дужках прямують до нуля, коли $|\xi| \rightarrow \infty$.

З частинних розв'язків (8.9) ми можемо побудувати асимптотичні форми загального розв'язку для великих додатних ξ та великих за абсолютною величиною, але від'ємних ξ , одержимо відповідно:

$$\psi = c_1 e^{\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{-\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots) + c_2 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots), \quad (8.10)$$

$$\psi = c'_1 e^{\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{-\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots) + c'_2 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots). \quad (8.11)$$

Для того щоб точний розв'язок був скінченим у всьому просторі, треба, щоб його асимптотичні форми (8.10), (8.11) не містили перших членів, у які

входить множник $e^{\frac{1}{2}\xi^2}$, що обертається у безмежність при $\xi = \pm\infty$. Отже, треба покласти $c_1 = c'_1 = 0$. Звідси випливає, що коли для точного розв'язку покласти

$$\psi = e^{-\frac{1}{2}\xi^2} F(\xi), \quad (8.12)$$

то функція $F(\xi)$ при $\xi \rightarrow \pm\infty$ повинна бути за порядком рівною $\xi^{\lambda-\frac{1}{2}}$. Якщо тепер зробити підстановку (8.12) в (8.5), то для невідомої функції $F(\xi)$ одержимо рівняння

$$\frac{d^2F}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dF}{d\xi} + (2\lambda - 1)F = 0. \quad (8.13)$$

При цьому $F(\xi)$ задовольняє сформульованій граничній умові.

Будемо шукати $F(\xi)$ у вигляді ряду по степенях ξ :

$$F(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k. \quad (8.14)$$

Підстановка цього ряду в рівняння (8.13) приводить до співвідношення

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)a_k \xi^{k-2} + \sum_{k=0}^{\infty} (-2k+2\lambda-1)a_k \xi^k = 0.$$

Замінивши у першій сумі k на $k+2$, перепишемо весь вираз так:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \{(k+2)(k+1)a_{k+2} + (-2k+2\lambda-1)a_k\} \xi^k = 0. \quad (8.15)$$

Оскільки з рівності степеневого ряду нулю випливає рівність нулю всіх коефіцієнтів, маємо такий зв'язок між коефіцієнтами ряду (8.14):

$$a_{k+2} = \frac{2k+1-2\lambda}{(k+1)(k+2)} a_k. \quad (8.16)$$

При довільних a_0 та a_1 з цієї формули послідовно визначаються всі шукані коефіцієнти. Отже,

$$F(\xi) = a_0 F_0(\xi) + a_1 F_1(\xi), \quad (8.17)$$

де

$$F_0(\xi) = 1 + \frac{1-2\lambda}{1 \cdot 2} \xi^2 + \frac{(1-2\lambda)(5-2\lambda)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} \xi^4 + \dots, \quad (8.18)$$

$$F_1(\xi) = \xi + \frac{3-2\lambda}{2 \cdot 3} \xi^3 + \frac{(3-2\lambda)(7-2\lambda)}{2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5} \xi^5 + \dots \quad (8.19)$$

та

$$F(-\xi) = a_0 F_0(\xi) - a_1 F_1(\xi), \quad (8.20)$$

бо $F_0(\xi)$ містить лише парні степені ξ , а $F_1(\xi)$ — лише непарні.

Знайдена вище гранична умова для функції $F(\xi)$ твердить, що при великому $|\xi|$ функція $F(\xi)$ як при додатних, так і при від'ємних ξ повинна бути порядку $|\xi|^{\lambda-1/2}$. Комбінуючи (8.17) та (8.20), ми бачимо, що для цього $F_0(\xi)$ та $F_1(\xi)$ окрім повинні задовольняти граничній умові.

Ряди (8.18), (8.19) є збіжними при всіх значеннях ξ , бо має місце ознака збіжності

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{a_{k+2}\xi^{k+2}}{a_k\xi^k} = \lim_{k \rightarrow \infty} \xi \frac{2k+1-2\lambda}{(k+1)(k+2)} = 0, \quad (8.21)$$

але, з другого боку, ми бачимо, що, починаючи з $k > \lambda - \frac{1}{2}$,

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} = \frac{2[k - (\lambda - \frac{1}{2})]}{(k+1)(k+2)} > 0, \quad (8.22)$$

тобто відповідні ряди будуть містити як завгодно високі степені ξ з однаковими знаками, а суми рядів будуть при $|\xi| \rightarrow \infty$ зростати швидше від будь-якого скінченного степеня ξ і гранична умова не буде задовільнятись.

Для задоволення граничної умови ряди повинні вироджуватись у поліноми скінченного степеня. Це можливе тоді, коли для певного $k = n$, $a_{n+2} = 0$ при $a_n \neq 0$. Тоді, згідно з (8.16), a_{n+2} і всі дальші коефіцієнти обернуться в нуль і відповідний ряд зведеться до полінома.

З формул (8.16) бачимо, що для цього треба, щоб

$$\lambda = n + \frac{1}{2} \quad \text{при } n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.23)$$

Тоді для парних n поліномом буде $F_0(\xi)$. Покладаючи $a_1 = 0$, ми одержимо розв'язок, який задовільняє поставленим вимогам. Коли n непарне, поліномом буде $F_1(\xi)$ і, покладаючи $a_0 = 0$, ми одержимо необхідний розв'язок.

Таким чином, формула (8.23) визначає спектр власних значень в нашій задачі. Записуючи вираз для $\lambda = E_1/h\omega_1$, одержуємо енергетичний спектр лінійного гармонічного осцилятора

$$E_1 = h\omega_1 \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.24)$$

Весь спектр власних значень енергії лінійного гармонічного осцилятора є дискретним.

На відміну від старої квантової теорії, ми бачимо, що й в найнижчому енергетичному стані ($n = 0$) енергія осцилятора більша ніж нуль і дорівнює $\frac{1}{2}h\omega_1$; наявність цієї «нульової енергії» веде в багатьох питаннях до важливих наслідків.

Повертаючись до рівняння для функції $F(\xi)$, запишемо його, підставивши для λ вираз (8.23). Тоді

$$\frac{d^2F}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dF}{d\xi} + 2nF = 0. \quad (8.25)$$

Розв'язками цього рівняння, згідно з наведеними вище міркуваннями, будуть поліноми n -го степеня. Ці поліноми мають назву поліномів Чебишева—Ерміта $H_n(\xi)$. Сталі a_0 або a_1 обирають звичайно так, щоб коефіцієнтом при найвищому степені ξ^n було 2^n :

$$a_0 = (-1)^{\frac{n}{2}} \frac{n!}{(n/2)!},$$

або

$$a_1 = 2(-1)^{\frac{n-1}{2}} \frac{n!}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}$$

Тоді, як легко переконатися, поліном для будь-якого натурального n буде мати вигляд

$$H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1} (2\xi)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1 \cdot 2} (2\xi)^{n-4} \dots$$

Поліном Чебишева—Ерміта можна представити також у формі, що містить похідну n -го порядку:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (8.26)$$

Це представлення буває зручним при обчисленні інтегралів різного типу, що містять H_n , та при інших розрахунках. Нарешті зауважимо, що поліноми Чебишева—Ерміта задовільняють співвідношенням

$$\frac{dH_n}{d\xi} = 2nH_{n-1}, \quad \frac{dH_n}{d\xi} = 2\xi H_n - H_{n+1},$$

з яких випливають рекурентні формули¹ вигляду

$$H_{n+1} - 2\xi H_n + 2nH_{n-1} = 0.$$

Запишемо тепер власні функції для лінійного гармонічного осцилятора.

Згідно з (8.12), маємо

$$\psi_n(\xi) = c_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi). \quad (8.27)$$

Нормувальна стала c_n легко обчислюється з умови нормування

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2(\xi) d\xi = 1$$

за допомогою (8.26) та інтегрування по частинах n разів і дорівнює

$$c_n = \frac{1}{\pi^{1/4} (2^n n!)^{1/2}}$$

Функції $\psi_n(\xi)$ як власні функції оператора в лівій частині рівняння (8.5) для $\lambda = n + \frac{1}{2}$ задовільняють умові ортогональності

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(\xi) \psi_{n'}(\xi) d\xi = 0 \quad \text{при } n \neq n'.$$

¹Див. додаток №3.

З рекурентних спiввiдношень для полiномiв H_n легко одержати кориснi спiввiдношення для ψ_n :

$$\begin{aligned}\xi\psi_n &= \sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}, \\ \frac{d\psi_n}{d\xi} &= \sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}.\end{aligned}\quad (8.28)$$

Знаючи власнi функцiї оператора енергiї для гармонiчного осциляторa, ми можемо шляхом канонiчного перетворення перейти до частo вживаного енергетичного представлення. Зробимо цей перехiд та знайдемо оператори ξ та ξ^2 в нових змiнних E_n (або, простiше, в змiнних n , де n — квантове число, яке визначає енергiю осциляторa). Оскiльки спектр енергiї є чисто дискретним, то розклад для довiльної хвильової функцiї $\psi(\xi)$ має вигляд ряду:

$$\psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(\xi).$$

Застосуємо тепер оператор ξ , використовуючи формули (8.28):

$$\xi\psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \xi \psi_n(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} c_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} c_{n+1} \right) \psi_n(\xi).$$

Отже, дiя оператора ξ в змiнних n визначиться так:

$$\xi c_n = \sqrt{\frac{n}{2}} c_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} c_{n+1},$$

або

$$\xi c_n = \sum_k (n|\xi|k) c_k,$$

де

$$(n|\xi|k) = \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n-1,k} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n+1,k}. \quad (8.29)$$

Матричнi елементи оператора координати ($\xi = x\sqrt{\frac{m\omega}{h}}$), обчисленi за допомогою функцiй стaцiонарних станiв гармонiчного осциляторa, вiдмiннi вiд нуля лише тодi, коли квантовi числа станiв вiдрiзняються на одиницю.

З (8.29) легко обчислити матрицю оператора ξ^2 у змiнних n . Дiйсно,

$$\begin{aligned}(n|\xi^2|m) &= \sum_k (n|\xi|k)(k|\xi|m) = \sum_k \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n-1,k} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n+1,k} \right) \times \\ &\quad \times \left(\sqrt{\frac{k}{2}} \delta_{k-1,m} + \sqrt{\frac{k+1}{2}} \delta_{k+1,m} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{n(n-1)} \delta_{n-2,m} + \left(n + \frac{1}{2} \right) \delta_{nm} + \frac{1}{2} \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{n+2,m}.\end{aligned}\quad (8.30)$$

Модель лінійного гармонічного осцилятора, незважаючи на її простоту, в багатьох проблемах є добрим наближенням до реальної атомної чи молекулярної системи. Системою осциляторів можна описати коливний тепловий рух атомів у кристалічних тілах і розв'язати ряд інших проблем більшої чи меншої складності.

Одержані формули важливі для нас не стільки як приклад на канонічне перетворення, скільки як формули, корисні для розв'язування прикладних задач.

Потенціальна прямоугольна яма

Якщо потенціальна енергія частинки як функція координат має мінімум і простір розділяється на дві області (для кожного напряму), в кожній з яких потенціальна енергія більша, ніж в області мінімуму, то ми кажемо, що частинка рухається в потенціальній ямі.

Розглянемо найпростіший випадок одномірної прямоугольної ями, тобто дослідимо рух частинки в полі, в якому потенціальна енергія описується кривими типу поданих на рисунках.

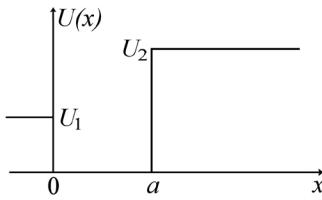


Рис. 1.

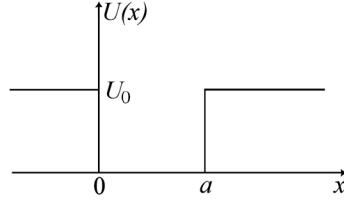


Рис. 2.

Для другої кривої рівняння Шредінгера в області ями має вигляд

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0, \quad (8.31)$$

а зовні ями ($x < 0$, або $x > a$):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0)\psi = 0. \quad (8.32)$$

Для існування єдиної хвильової функції частинки в полі ями треба, щоб розв'язки цих двох рівнянь переходили один в другий неперервно з неперервними похідними¹. Ці умови неперервності в точках 0 та a іноді коротко називають умовами «зшивання». Далі, як відомо, розв'язок другого рівняння повинен бути скінчений на безмежності, а для дискретного спектра, тобто коли $E < U_0$, цей розв'язок повинен обертатися в нуль при $x = \pm\infty$. Розглядаючи дискретний спектр для розв'язку рівняння (8.32), що задовільняє граничній умові на безмежності, одержуємо такі формули:

$$\psi_1 = Ce^{-\kappa x}, \text{ та } \psi_2 = Ce^{\kappa x}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E)}, \quad (8.33)$$

¹ Вимога неперервності похідної від ψ та самої функції ψ в точках розриву неперервності потенціальної енергії випливає з неперервності густини струму (див. §7).

де ψ_1 відповідає області $x > a$, а ψ_2 — області $x < 0$.

Ми бачимо, що імовірність знаходження частинки в областях, де $E < U(x)$, експоненціально згасає із заглибленням в цю область.

Визначимо рівні енергії дискретного спектра для прямокутної ями із скінченою висотою потенціальних стінок (рис. 1).

Зауважимо, що умову зашиття можна записати як умову неперевності ψ та логарифмічної похідної $\frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dx}$ на границях (точки a та 0).

В області $x < 0$ розв'язок рівняння Шредінгера має вигляд

$$\psi = C_1 e^{\kappa_1 x}, \quad \kappa_1 = \sqrt{\frac{2m}{h^2}(U_1 - E)}, \quad (8.34)$$

в області $x > a$

$$\psi = C_2 e^{-\kappa_2 x}, \quad \kappa_2 = \sqrt{\frac{2m}{h^2}(U_2 - E)}, \quad (8.35)$$

а в середині ями ($0 < x < a$) будемо шукати розв'язок у формі

$$\psi = C \sin(kx + \delta), \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{h^2}}. \quad (8.36)$$

Умова непереривності логарифмічної похідної від ψ на краях ями дає рівняння

$$k \operatorname{ctg} \delta = \kappa_1 = \sqrt{\frac{2m}{h^2} U_1 - k^2}, \quad k \operatorname{ctg}(ak + \delta) = -\kappa_2 = -\sqrt{\frac{2m}{h^2} U_2 - k^2},$$

або

$$\sin \delta = \frac{kh}{\sqrt{2mU_1}}, \quad \sin(ka + \delta) = -\frac{kh}{\sqrt{2mU_2}}. \quad (8.37)$$

Виключаючи δ , одержуємо трансцендентне рівняння

$$ka = n\pi - \arcsin \frac{kh}{\sqrt{2mU_1}} - \arcsin \frac{kh}{\sqrt{2mU_2}}, \quad (8.38)$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$, а значення \arcsin лежать в інтервалі $(0, \frac{\pi}{2})$. Корені цього рівняння визначають власні значення k , тобто рівні енергії в зв'язку з (8.36). Значення n нумерують рівні за їх зростанням. Значення k обмежені інтервалом $(0, \sqrt{\frac{2mU_1}{h^2}})$. Оскільки ліва частина (8.38) є монотонно зростаючою функцією k , а права з ростом k монотонно спадає, для існування кореня рівняння (8.38) треба, щоб при максимальному k права частина була менша від лівої. Так, для того, щоб у ямі існував хоч один рівень енергії ($n = 1$), повинно бути

$$a \sqrt{\frac{2mU_1}{h^2}} \geq \frac{\pi}{2} - \arcsin \sqrt{\frac{U_1}{U_2}}. \quad (8.39)$$

При $U_1 = U_2$ (рис. 2) ця умова завжди виконана, але, коли $U_1 \neq U_2$, то при досить малій ширині ями a може не існувати жодного рівня. При $U_1 = U_2 = U_0$ (рис. 2) рівняння (8.38) спрощується:

$$\arcsin \frac{hk}{\sqrt{2mU_0}} = \frac{n\pi - ka}{2},$$

або, позначаючи $\frac{ka}{2} = y$, для непарного n :

$$\cos y = \pm \alpha y, \quad \text{де } \alpha = \frac{h}{a} \sqrt{\frac{2}{mU_0}}, \quad (8.40)$$

причому беруться ті розв'язки цього рівняння, для яких $\operatorname{tg} y > 0$, а для парного n —

$$\sin y = \pm \alpha y \quad (8.41)$$

і треба брати корені з $\operatorname{tg} y < 0$.

Корені цих обох рівнянь визначають рівні енергії за формулою

$$E = 2y^2 \frac{h^2}{ma^2}. \quad (8.42)$$

Для безмежно високих потенціальних стінок ($U_0 \rightarrow \infty$) рух буде відбуватись лише в обмеженій області $(0, a)$ і в цих точках згідно з загальними міркуваннями гранична умова зводиться до $\psi = 0$. Тоді з виразу (8.36) дістаємо для $x = 0$, що $\delta = 0$. При $x = a$ гранична умова дає $\sin ka = 0$, тобто $ka = n\pi$, де $n=1,2,3\dots$

Рівні енергії в цьому випадку визначаються формулою

$$E_n = \frac{\pi^2 h^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (8.43)$$

Нормовані хвильові функції стаціонарних станів мають вигляд

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n}{a} x. \quad (8.44)$$

Для випадку тривимірної прямокутної потенціальної ями (потенціального ящика), тобто для потенціальної енергії $U = 0$, коли $0 < x < a$, $0 < y < b$, $0 < z < c$ і $U = \infty$ зовні цієї області, будемо, очевидно, мати

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 h^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \dots, \quad (8.45)$$

$$\psi_{n_1, n_2, n_3} = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{\pi n_1}{a} x \sin \frac{\pi n_2}{b} y \sin \frac{\pi n_3}{c} z. \quad (8.46)$$

Незважаючи на простоту цього останнього прикладу, він знаходить застосування в ряді фізичних проблем. Наприклад, так звана зоммерфельдівська модель металу розглядає рух електрона в такому потенціальному ящику. Спектр (8.45) покладений в основу деяких теорій поверхневих властивостей металів і т. ін.

§ 9. Проходження частинок крізь потенціальні бар'єри

Якщо потенціальна енергія частинки як функція координат має максимум так, що простір розділяється поверхнею $U = U(x, y, z)$ на дві області, в кожній з яких потенціальна енергія має значення менші, ніж на поверхні в області максимуму, то ми маємо так званий потенціальний бар'єр. Обмежимося розглядом одновимірного випадку $U = U(x)$. Весь простір $-\infty < x < \infty$ у точці $x = x_0$ поділяється на області $x < x_0$ та $x > x_0$, в яких маємо $U(x) < U_{\max}$.

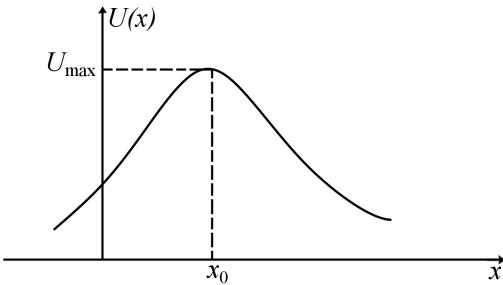


Рис. 3.

За класичною механікою, рух частинки з повною енергією E в потенціальному полі $U(x)$ характеризується тим, що при $E < U_{\max}$ частинка не може перейти область максимуму потенціальної енергії, і точка x_1 , що визначається з рівняння $U(x_1) = E$ (для частинки, яка рухається до бар'єра зліва), та x_2 , що визначається з відповідного рівняння

$U(x_2) = E$ (якщо частинка рухається до бар'єра з правого боку), — є «точками повороту», в яких рух частинки в попередньому напрямку припиняється і починається у оберненому.

Оскільки $E = \frac{p^2}{2m} + U(x)$, то $p = \pm \sqrt{2m(E - U(x))}$, причому знак обирається відповідно до напрямку руху частинки, тобто точки повороту відповідають імпульсу, рівному нулеві: $p(x_1) = p(x_2) = 0$.

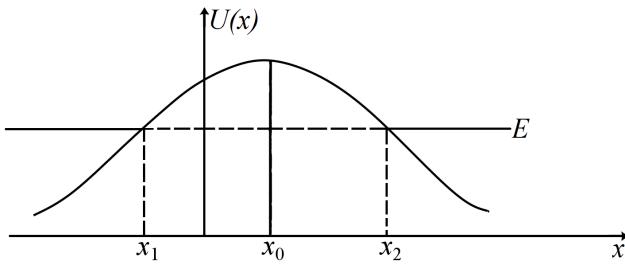


Рис. 4.

За класичною механікою, при $E < U_{\max}$ бар'єр є абсолютно «непрозорий». Навпаки, при $E > U_{\max}$ класична механіка твердить, що рух частинки відбувається у всьому просторі, тобто бар'єр є абсолютно прозорим.

Розглянемо тепер рух мікрочастинки в полі потенціального бар'єра за квантовою механікою.

Розглянемо спершу просту форму бар'єра — так званий прямокутний потенціальний бар'єр (рис. 5). Рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = E\psi \quad (9.1)$$

можна записати окремо для областей I, II та III:

$$\begin{aligned} \text{I. } & \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0, \\ \text{II. } & \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U)\psi = 0, \\ \text{III. } & \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0. \end{aligned} \quad (9.2)$$

Будемо вважати, що частинка рухається на бар'єр в напрямку додатньої осі x , і розглянемо окремо випадки $E < U$ та $E > U$. Нехай спочатку $E < U$, введемо позначення

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}},$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U - E)}, \quad \frac{\kappa}{k} = \lambda. \quad (9.3)$$

Розв'язки рівняння Шредінгера у відповідних областях мають вигляд:

I. $\psi_1 = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \quad (-\infty < x < 0),$

II. $\psi_2 = A_2 e^{-\kappa x} + B_2 e^{\kappa x} \quad (0 \leq x \leq a),$

III. $\psi_3 = A_3 e^{ikx} \quad (a < x < \infty).$

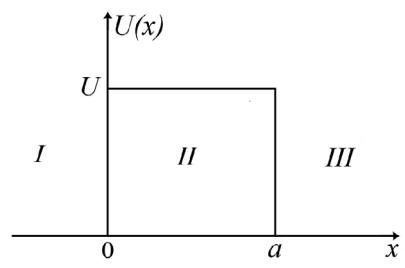


Рис. 5.

Для того щоб ці окремі розв'язки утворили єдину хвильову функцію для частинки в полі бар'єра, треба задовільнити умовам непереривного переходу розв'язків та їх похідних одні в другі на краях бар'єра (точки 0 та a):

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_2(0), \quad \psi_2(a) = \psi_3(a) \\ \left(\frac{d\psi_1}{dx}\right)_{x=0} &= \left(\frac{d\psi_2}{dx}\right)_{x=0}, \quad \left(\frac{d\psi_2}{dx}\right)_{x=a} = \left(\frac{d\psi_3}{dx}\right)_{x=a}. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Ці умови зшивання дають систему рівнянь:

$$\begin{aligned} A_1 + B_1 &= A_2 + B_2, \quad A_2 e^{-\kappa a} + B_2 e^{\kappa a} = A_3 e^{ika}, \\ A_1 - B_1 &= -i\lambda(B_2 - A_2), \quad A_2 e^{-\kappa a} - B_2 e^{\kappa a} = -\frac{i}{\lambda} A_3 e^{ika}. \end{aligned} \quad (9.5)$$

Розглядаючи спочатку другу пару рівнянь, одержуємо

$$A_2 = \frac{1}{2} e^{ika} e^{\kappa a} \left(1 - \frac{i}{\lambda}\right) A_3, \quad B_2 = \frac{1}{2} e^{ika} e^{-\kappa a} \left(1 + \frac{i}{\lambda}\right) A_3. \quad (9.6)$$

Підставивши ці вирази у першу пару рівнянь (9.5), приходимо до виразів

$$\begin{aligned} A_1 &= e^{ika} \left[\operatorname{ch} \kappa a + \frac{i}{2} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right) \operatorname{sh} \kappa a \right] A_3, \\ B_1 &= -\frac{i}{2} e^{ika} \left(\lambda + \frac{1}{\lambda} \right) \operatorname{sh} \kappa a \cdot A_3. \end{aligned} \quad (9.7)$$

Підрахуємо тепер потік частинок у хвилі, що падає на бар'єр, у хвилі, відбитій від бар'єра, та у хвилі, що пройшла (в області III). За загальною формулою

$$\vec{S} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \vec{\nabla} \bar{\psi} - \bar{\psi} \vec{\nabla} \psi)$$

для відношення абсолютноного значення густини струму у відбитій хвилі до густини струму у хвилі, що падає, ми одержимо вираз

$$R = \left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2, \quad (9.8)$$

а для відношення густини струму частинок у хвилі, що пройшла, до густини струму у хвилі, що падає:

$$D = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2. \quad (9.9)$$

Перший вираз визначає імовірність відбиття і має назву коефіцієнта відбиття, а другий визначає імовірність проходження і називається коефіцієнтом проходження або коефіцієнтом прозорості бар'єра.

Маємо, що

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} &= \operatorname{ch}^2 \kappa a + \frac{1}{4} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right)^2 \operatorname{sh}^2 \kappa a, \\ \frac{1}{R} &= \frac{\operatorname{ch}^2 \kappa a + \frac{1}{4} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right)^2 \operatorname{sh}^2 \kappa a}{\frac{1}{4} \left(\lambda + \frac{1}{\lambda} \right)^2 \operatorname{sh}^2 \kappa a}, \end{aligned}$$

або, оскільки $\operatorname{ch}^2 \kappa a - \operatorname{sh}^2 \kappa a = 1$,

$$D = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\lambda + \frac{1}{\lambda} \right)^2 \operatorname{sh}^2 \kappa a}, \quad R = \frac{\frac{1}{4} \left(\lambda + \frac{1}{\lambda} \right)^2 \operatorname{sh}^2 \kappa a}{1 + \frac{1}{4} \left(\lambda + \frac{1}{\lambda} \right)^2 \operatorname{sh}^2 \kappa a}. \quad (9.10)$$

Звідси зразу випливає рівність $D + R = 1$, що репрезентує закон збереження числа частинок, або факт, що повна імовірність дорівнює одиниці.

Коли $e^{\kappa a} \gg 1$ ($\lambda \neq 0$), вираз для D спрощується:

$$D = \left(\frac{4\lambda}{1 + \lambda^2} \right)^2 e^{-2\kappa a},$$

або

$$D = D_0 \exp \left\{ -\frac{2}{h} \sqrt{2m(U - E)} a \right\}. \quad (9.11)$$

Коли $E = U$, тобто $\lambda = 0$, ми із загальної формули для D (9.10) одержимо

$$D = \frac{1}{1 + \frac{1}{4}(ka)^2} < 1. \quad (9.12)$$

Нехай тепер $E > U$. В цьому випадку κ — уявне число і ми введемо нові позначення:

$$\kappa = -iK, \quad \lambda = \frac{\kappa}{k} = -i \frac{K}{k} = -i\Lambda. \quad (9.13)$$

У області II ми знайдемо тепер періодичні частинні розв'язки: e^{iKx} та e^{-iKx} , а рівності (9.10) замінюються на такі:

$$D = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\Lambda - \frac{1}{\Lambda} \right)^2 \sin^2 K a}, \quad R = \frac{\frac{1}{4} \left(\Lambda - \frac{1}{\Lambda} \right)^2 \sin^2 K a}{1 + \frac{1}{4} \left(\Lambda - \frac{1}{\Lambda} \right)^2 \sin^2 K a}. \quad (9.14)$$

Коефіцієнт проходження, як видно з формул (9.14), набуває свого максимального значення, яке відповідає класичній теорії ($D = 1$) лише тоді, коли $\sin K a = 0$, тобто коли $K a = n\pi$. Ця рівність визначає певні дискретні

значення енергії, що відповідають повному проходженню. Між цими значеннями величина D падає до мінімуму, так що завжди є відбита частина. Коли $\sin Ka = \pm 1$, тобто коли $Ka = (2n + 1)\frac{\pi}{2}$, маємо мінімальне значення

$$D = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\Lambda - \frac{1}{\Lambda} \right)^2} = \frac{4E(E - U)}{(2E - U)^2}. \quad (9.15)$$

При $E \gg U$ це мінімальне значення прямує до 1. Хід D , як функції від E/U , подано на рис. 6.

З формули (9.12) та наведеного рисунка ми бачимо, що коли $E \geq U$, квантова механіка не дає повної прозорості бар'єра, як цього вимагає механіка класична. З другого боку, при $E < U$ ми маємо відмінний від нуля коефіцієнт проходження. Це явище носить назву тунельного ефекту і є суттєвим в квантовомеханічному. З формули (9.11) ми бачимо, що при переході до класичної фізики, який формально відповідає граничному переходу $h \rightarrow 0$, коефіцієнт проходження прямує до нуля. Тунельний ефект має практичне значення лише в області мікроскопічних масштабів, коли величина, що стоїть у показнику степеня у виразі для D (9.11), є порядку одиниці або менше.

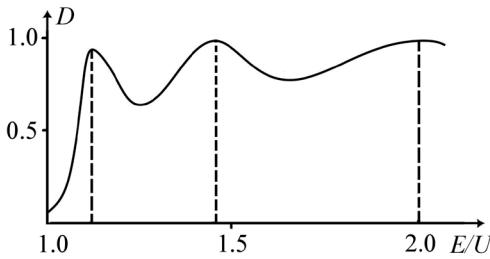


Рис. 6.

$$\left(\sqrt{\frac{2mUa^2}{h^2}} = 3 \right)$$

таких прямокутників необмежено збільшується. Тоді, оскільки коефіцієнт прозорості всього бар'єра дорівнює добутку коефіцієнтів прозорості для всіх елементарних прямокутних бар'єрів, ми одержуємо в границі

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{h} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x)-E)} dx}. \quad (9.16)$$

Деякі найпростіші застосування теорії проходження частинок крізь потенціальні бар'єри. Холодна емісія електронів з металу

Розглянемо як приклад застосування теорії проходження частинок крізь потенціальні бар'єри теоретичне пояснення явища холодної емісії електронів з металу.

З досвіду відомо, що коли прикласти до металу поле порядку 10^6 В/см , спрямоване до поверхні металу, то з металу вириваються електрони і ми спостерігаємо струм. Виходячи з простої моделі металу типу

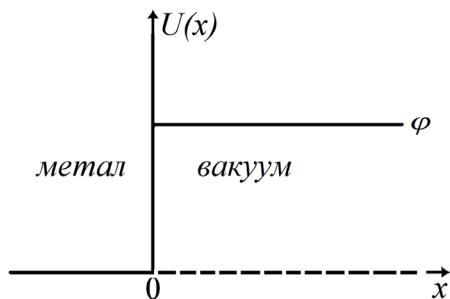


Рис. 7.

моделі Зоммерфельда, будемо розглядати метал як газ вільних електронів, які рухаються в потенціальному полі, що має постійне значення C_1 в середині металу і постійне значення $C_2 > C_1$ зовні металу. В дійсності поле, в якому рухається електрон в металі, не є постійним, а є досить складною функцією координат. Це поле створюється іонами, що знаходяться у вузлах кристалічної гратки, та всіма іншими електронами і в певному приближенні може бути апроксимоване періодичною функцією, що має періоди кристалічної гратки. В моделі Зоммерфельда C_1 є середнім значенням цього періодичного поля. Приймаючи C_1 за початок відліку енергій і спрямовуючи вісь x перпендикулярно до поверхні металу, можна зобразити хід потенціальної кривої у відсутності зовнішнього електричного поля, так, як на рис. 7 ($C_1 = 0$, $C_2 = \varphi$). При абсолютному нулі температури електрони заповнюють всі рівні енергії від $E = 0$ до $E = \zeta$, де ζ — гранична енергія Фермі. При не дуже високих температурах більшість електронів має енергію $E < \varphi$. В нашій грубій моделі $\varphi - \zeta$ вимірює собою так звану роботу виходу з металу. Не розглядаючи електронів з енергією $E > \varphi$ ($T \neq 0$), що створюють струм звичайної термоелектронної емісії, ми бачимо, що електрони повністю відбиваються від потенціального порогу на границі металу.

Коли прикладемо зовнішнє електричне поле, то потенціальна енергія електрона зовні металу змінюється, а всередині металу електричне поле практично дорівнює нулеві, таким чином, одержуємо:

$$\begin{aligned} U(x) &= \varphi - eFx & x > 0, \\ U(x) &= 0 & x < 0. \end{aligned} \quad (9.17)$$

де F означає напруженість поля, спрямованого до металу, а e заряд електрона. Отже, на границі метал-вакуум створюється трикутний потенціальний бар'єр. Розглянемо електрони, енергія руху яких вздовж осі x у напрямку до границі є $W_x < \varphi$. Для визначення коефіцієнта проходження бар'єра, згідно з (9.16), обчислимо інтеграл

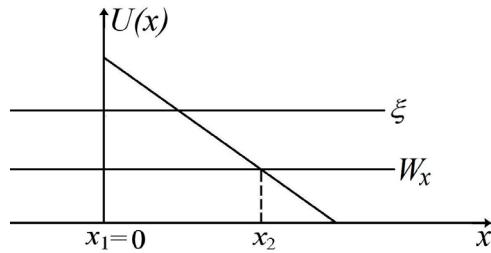


Рис. 8.

$$I = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - W_x)} dx,$$

де x_1 та x_2 — точки повороту: $x_1 = 0$, $x_2 = \frac{\varphi - W_x}{eF}$.

Вводячи змінну

$$y = \frac{eF}{\varphi - W_x} x,$$

маємо

$$I = \sqrt{2m} \frac{(\varphi - W_x)^{3/2}}{eF} \int_0^1 \sqrt{1-y} dy = \frac{2}{3} \sqrt{2m} \frac{(\varphi - W_x)^{3/2}}{eF},$$

отже,

$$D(\varphi - W_x) = D_0 \exp \left\{ -\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{heF} (\varphi - W_x)^{3/2} \right\}. \quad (9.18)$$

Коли усереднити цей вираз по всіх $W_x < \varphi$ (або наближено прийняти $W_x = \zeta$), то ми одержимо для середнього коефіцієнта проходження вираз

$$\overline{\overline{D}} = \overline{D}_0 e^{-\delta/F}, \quad (9.19)$$

де \overline{D}_0 та δ постійні, що характеризують матеріал.

Якщо потік електронів, що падає на одиницю поверхні границі з середини металу, помножити на $\overline{\overline{D}}$, то ми одержимо вираз для струму холодної емісії:

$$j(F) = j_\infty e^{-\delta/F}. \quad (9.20)$$

Саме такого типу залежність спостерігається на досліді.

Точні говорячи, струм «холодної» емісії містить в собі при $T \neq 0$ температурну залежність, врахування якої можна провести, коли взяти до уваги фермієвський розподіл електронів по енергіях. Приклад такого більш послідовного розрахунку ми зараз розглянемо.

Зауважимо, що трикутна форма потенціального бар'єра на границі метал-вакуум є певною ідеалізацією. Дійсно, треба врахувати так звану силу зображення, що діє як сила притягання на електрон, який щойно вийшов із металу. Наявність сил зображення приводить до невеликого пониження та заокруглення бар'єра біля границі.

Вихід електронів з металу у напівпровідник чи діелектрик

Розглянемо явище виходу електронів із металу у напівпровідник чи діелектрик у сильному електричному полі F .

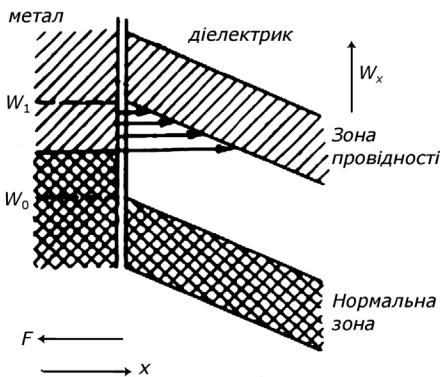


Рис. 9.

Нехтуючи деякими особливостями контакту, схематизуємо явище згідно з такою енергетичною схемою. Енергетичний спектр електронів в кристалі має смугастий характер. Смуги неперервного спектра власних значень, взагалі кажучи, розділені смугами заборонених значень енергії. Для діелектриків та напівпровідників характерно, що існує найвища цілком заповнена електронами смуга енергії і наступною за нею є відділена енергетичною щілиною від попередньої смуги, стани в якій всі вільні. Оскільки всі нижчі смуги заповнені, тобто всі стани в них є зайнятими, то електрони заповнених смуг не можуть

створювати струм. Струм створюється лише електронами, енергії яких належать до верхньої незаповненої зони (коли такі електрони є в наявності). Ці питання теорії кристалів ми розглянемо пізніше, а зараз використаємо подану схему для обчислення імовірності виходу електронів з металу у

верхню зону діелектрика (зону провідності) через трикутний потенціальний бар'єр.¹

Знову будемо враховувати електрони, енергія руху яких в напрямку осі x , не перевищує висоти бар'єра $W_x < W_1$, бо електрони з вищою енергією створюють струм термоелектронної емісії, а нас цікавить струм, зв'язаний з тунельним ефектом. При підрахунку струму ми будемо розглядати як ті електрони, енергія яких менша від граничної енергії Фермі ζ , так і ті, що мають енергії, більші ніж ζ . Для густини струму запишемо відомий вираз²

$$j = 2e \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \int_{v_x^0}^{v_x^1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x D(W_1 - W_x) \frac{dv_x dv_y dv_z}{\exp \left[\frac{1/2 \cdot m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \zeta}{kT} \right] + 1}. \quad (9.21)$$

В цій формулі $D(W_1 - W_x)$ коефіцієнт проходження крізь бар'єр для електронів з енергією W_x , з урахуванням періодичного потенціального поля в кристалі. Цей коефіцієнт відрізняється дещо від підрахованого нами раніше для вільних електронів та був вперше обчислений К. Зінером.³ Для кубічного кристала

$$D(W_1 - W_x) = \exp \left\{ -\frac{md}{4h^2e} (W_1 - W_x)^2 / F \right\}, \quad (9.22)$$

де d — постійна решітки.

Проводячи інтегрування по v_y та v_z і вводячи позначення

$$W_1 - \zeta = u, \quad \frac{1}{2}mv_x^2 - \zeta = \eta, \quad \alpha = md/4h^2e,$$

матимемо

$$j = \frac{mekT}{2\pi^2 h^3} \int_{-(\zeta - W_0)}^u e^{-\alpha(u-\eta)^2/F} \ln(1 + e^{-\eta/kT}) d\eta. \quad (9.23)$$

Розіб'ємо інтеграл на дві частини, відповідно до $\eta \leq 0$ та $\eta > 0$, і обчислимо кожну з них. Для області $\eta \leq 0$ логарифм, що стоїть під знаком інтеграла, можна розкласти в ряд таким чином:

$$\ln(1 + e^{-\eta/kT}) = \ln e^{-\eta/kT} (1 + e^{\eta/kT}) = -\frac{\eta}{kT} + e^{\eta/kT} - \frac{1}{2}e^{2\eta/kT}, \dots$$

оскільки при $\eta \leq 0$ маємо $e^{\eta/kT} \leq 1$ при довільній температурі.

Далі, для $\eta \leq 0$ в зв'язку з швидким спадом підінтегральної функції з ростом $|\eta|$ істотною є поведінка коефіцієнта проходження лише для малих значень $|\eta|$. Тому експоненту у (9.23) можна замінити її асимптотичним виразом для малих $|\eta|$:

$$e^{-\alpha(u+|\eta|)^2/F} \approx e^{\alpha u^2/F} e^{-2\alpha u |\eta|/F}.$$

¹Нахил смуг енергій обумовлений наявністю електричного поля в діелектрику.

²Див. Г. Бете і А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, ОНТИ (1938), § 19.

³C. Zener, Proc. Roy. Soc., A 145, 523 (1934).

З тих же причин можна верхню границю інтегрування замінити на ∞ . Ці спрощення дадуть завищене значення інтеграла.

Після проведення інтегрування для густини струму електронів з енергією, що відповідає $\eta \leq 0$, які перейшли з металу у зону провідності діелектрика, ми одержимо вираз

$$j_1 = \frac{2he^3}{\pi^2 md^2} \frac{F^2}{u^2} e^{-\frac{\alpha u^2}{F}} + \frac{mek^2 T^2}{2\pi^2 h^3} \Phi \left(\beta \frac{kT}{eF} \right) e^{-\frac{\alpha u^2}{F}}, \quad (9.24)$$

де

$$\beta = \frac{dmu}{2h^2}, \quad \Phi(x) = \frac{\ln 2}{x} - \frac{1}{2x} \left[\chi \left(\frac{x+2}{2} \right) - \chi \left(\frac{x+1}{2} \right) \right], \quad \chi(x) = \frac{d \ln \Gamma(x)}{dx},$$

а $\Gamma(x)$ — гамма-функція.

Для області $\eta > 0$ інтеграл легко обчислити точно:

$$j_2 = \frac{mekT}{2\pi^2 h^3} \int_0^\infty e^{-\alpha(u-\eta)^2/F} \ln(1 + e^{-\eta/kT}) d\eta.$$

Оскільки $e^{-\eta/kT} < 1$, то після розкладу $\ln(1 + e^{-\eta/kT})$ в ряд одержимо

$$j_2 = \frac{mekT}{2\pi^2 h^3} \sqrt{\frac{F}{\alpha}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} e^{-\frac{n u}{kT} + \frac{n^2}{(2kT)^2} \frac{F}{\alpha}} \int_{\xi_1(n)}^{\xi_2(n)} e^{-\xi^2} d\xi, \quad (9.25)$$

де

$$\xi_1(n) = -u \sqrt{\frac{\alpha}{F}} + \frac{n}{2kT} \sqrt{\frac{F}{\alpha}}, \quad \xi_2(n) = \frac{n}{2kT} \sqrt{\frac{F}{\alpha}}.$$

Для практичного обчислення (9.25) досить зберегти у сумі лише головний член ($n = 1$), тоді

$$j_2 = \frac{mekT}{2\pi^2 h^3} \left(e^{-\frac{u}{kT}} \int_{\xi_1}^{\xi_2} e^{-\xi^2} d\xi \right) \sqrt{\frac{F}{\alpha}} e^{\frac{F}{\alpha(2kT)^2}}. \quad (9.26)$$

Повний струм $j = j_1 + j_2$.

Як ми бачимо з формули для j_1 , перший член в ній описує не залежність від температури частину струму «холодної» емісії, а другий член дає її температурну залежність. Залежність від напруженості електричного поля F тут є тою самою, що і у попередньому спрощеному розрахунку для виходу електронів з металу у вакуум.

Струм j_2 має іншу залежність від поля F і якісно відповідає відомому з експерименту закону Пуля¹ для діелектриків.

Розрахунки, аналогічні тільки що проведеним, можуть бути застосовані для розв'язування питання про вихід електронів з металу у вакуум, грубо розглянутого нами раніше.

¹Див. А. Е. Глауберман, И. И. Тальянский, ДАН СССР, 78, 661 (1951), де розвинена викладена теорія.

Так, наприклад, для електронів з енергією $W_x < \zeta$ ми одержуємо такий вираз для струму:

$$j = \frac{e^3}{4\pi^2 h} \frac{\zeta^{1/2}}{(\zeta + u)^{1/2} u^{1/2}} F^2 D_0 \left[1 + C \frac{T^2}{F^2} \Phi \left(\gamma \frac{kT}{eF} \right) \right],$$

де

$$C = \frac{8mk^2 u}{e^2 h^2}, \quad \gamma = 2 \frac{\sqrt{2mu}}{h},$$

та

$$D_0 = \exp \left\{ -4\sqrt{2m} \cdot u^{3/2} / 3heF \right\},$$

де через u позначено роботу виходу, а Φ — функція, визначена вище. Отже, для більш детального опису виходу електронів з металу у вакуум важливим є врахування залежності розподілу електронів в металі від температури за функцією розподілу Фермі.

В розглянутому прикладі характер контакту метал—діелектрик є спрощеним, — нахил смуг енергії в діелектрику вважається сталим і не враховані сили зображення. Зміна нахилу смуг енергії та сили зображення приводять до зниження та звуження бар'єра і через це до підсилення ефекту¹.

¹Обговорення питань про нахил зон в теорії контакту металу з діелектриком та напівпровідником див.: С. И. Пекар, ЖЭТФ, 9, 534 (1939), 10, 1210 (1940); Б. И. Давыдов, ЖЭТФ, 9, 451 (1939), 10, 1342 (1940). Питання теорії емісії електронів у вакуум з врахуванням сил зображення див.: Е. Guth a. J. Mullin, Phys. Rev. 59, 575 (1941), 61, 339 (1942).

Розділ IV

НАБЛИЖЕНИ МЕТОДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ КВАНТОВОМЕХАНІЧНИХ ПРОБЛЕМ

§ 10. Теорія збурень, не залежних від часу¹

Розв'язування рівняння Шредінгера для знаходження енергетичного спектра системи та відповідних власних функцій оператора Гамільтонена лише в деяких спеціальних випадках може бути проведено точно. В більшості фізично важливих проблем точне розв'язання рівняння Шредінгера та ряду інших рівнянь на власні функції та власні значення операторів фізичних величин засобами сучасної математики є практично неможливим.

В зв'язку з цим особливого значення набувають строгі методи побудови наближених розв'язків. Одним з таких важливих методів є так звана теорія збурень.

Уявімо собі, що гамільтоніан системи може бути записаний як сума двох частин, одна з яких набагато менша від другої, та що при нехтуванні цією малою частиною ми одержуємо задачу, яку можемо до кінця розв'язати точно. Покладемо

$$H = H^0 + \varepsilon U, \quad (10.1)$$

де $\varepsilon \ll 1$ — малий параметр. Малий поправочний член εU ми будемо називати збуренням, а основний член H^0 , для якого ми знаємо точний, розв'язок рівняння Шредінгера, будемо називати гамільтоніаном незбуреної задачі.

Будемо вважати, що збурення задовільняє тій умові, що при $\varepsilon \rightarrow 0$ власні функції та власні значення оператора H непереривно переходят у власні функції та власні значення оператора H^0 . У фізично важливих випадках ця умова виконується не завжди. Буває, що наявність збурення змінює самий характер енергетичного спектра. Ці випадки ми обговоримо спеціально пізніше. Обмежимося випадком дискретного спектра. Тоді рівняння, розв'язки якого нам треба знайти, має вигляд

$$(H^0 + \varepsilon U)\psi_n = E_n\psi_n. \quad (10.2)$$

Зважаючи на наявність малого параметра, будемо шукати E_n та ψ_n у вигляді рядів по степенях цього малого параметра:

$$E_n = E_n^0 + \varepsilon E_n^1 + \varepsilon^2 E_n^2 + \dots \quad (10.3)$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \varepsilon \psi_n^1 + \varepsilon^2 \psi_n^2 + \dots \quad (10.4)$$

¹ E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) 80, 437 (1926). A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. A 124, 186 (1929); Теорію збурень в класичній механіці та напівкласичній теорії Бора див. J. H. Van Vleck. Quantum Principles and Line Spectra, Washington (1926). M. Born, Лекции по атомной механике, т. I, гл. IV, ГНТИУ, Харків—Киев (1934).

Підставляючи ці ряди у рівняння (10.2) та прирівнюючи коефіцієнти при однакових степенях малого параметра, ми приходимо до нескінченної послідовності рівнянь:

$$H^0\psi_n^0 - E_n^0\psi_n^0 = 0, \quad (10.5)$$

$$H^0\psi_n^1 - E_n^0\psi_n^1 = -U\psi_n^0 + E_n^1\psi_n^0, \quad (10.6)$$

$$H^0\psi_n^2 - E_n^0\psi_n^2 = -U\psi_n^1 + E_n^1\psi_n^1 + E_n^2\psi_n^0, \quad (10.7)$$

$$\dots \quad \dots \quad \dots$$

Рівняння (10.5) є рівнянням незбуреним; власні функції ψ_n^0 та власні значення E_n^0 вважаються відомими. Всі дальші рівняння є неоднорідними рівняннями, що відрізняються лише своїми правими частинами.

Розглянемо в зв'язку з цим рівняння загального вигляду

$$H^0\psi - E_n^0\psi = f, \quad (10.8)$$

де f — відома права частина. Нехай всі E_n^0 є простими власними значеннями оператора H^0 ; тоді кожному E_n^0 відповідає одна власна функція ψ_n^0 . Розкладемо f в ряд по системі власних функцій оператора H^0 :

$$f = \sum_m a_m \psi_m^0 + \int a(E) \psi_E^0 dE$$

і частинний розв'язок рівняння (10.8) теж будемо шукати у вигляді розкладу:

$$\psi = \sum_m C_m \psi_m^0 + \int C(E) \psi_E^0 dE.$$

Підставляючи ці розклади у (10.8), матимемо:

$$\sum_m C_m (E_m^0 - E_n^0) \psi_m^0 + \int C(E) (E - E_n^0) \psi_E^0 dE = \sum_m a_m \psi_m^0 + \int a(E) \psi_E^0 dE. \quad (10.9)$$

Для того щоб (10.9) мало розв'язок, необхідно, щоб коефіцієнт при ψ_n^0 в правій частині дорівнював нулеві, оскільки в лівій частині відповідного члена немає. Отже, необхідною умовою існування розв'язку є $a_n = 0$, або, згідно з (2.34),

$$a_n = \int \overline{\psi_n^0} f d\tau = 0,$$

тобто вільний член неоднорідного рівняння повинен бути ортогональним до розв'язку відповідного однорідного рівняння. Коли ця умова задоволена, тоді для всіх інших коефіцієнтів з (10.9) маємо:

$$C_m = \frac{a_m}{E_m^0 - E_n^0}, \quad C(E) = \frac{a(E)}{E - E_n^0}. \quad (10.10)$$

Отже, шуканий загальний розв'язок ψ може бути записаний у вигляді розкладу

$$\psi = \sum_m \frac{a_m}{E_m^0 - E_n^0} + \int \frac{a(E)}{E - E_n^0} \psi_E^0 dE + C \psi_n^0, \quad (10.11)$$

де знак штриха біля символу суми означає відсутність члена з $m = n$, а додаток $C\psi_n^0$ є загальним розв'язком однорідного рівняння.

Розглядаючи знову (10.8) для E_n^0 , що належать дискретному спектру оператора H_0 , припустимо тепер, що всі E_n^0 є не простими, а кратними власними значеннями. Тобто, нехай тепер кожному E_n^0 відповідає l незалежних власних функцій, де $l = l(n)$. Для простоти ми будемо припускати, що власні значення непереривного спектра, як і в першому прикладі, прості.

Тоді одержуємо

$$f = \sum_m \sum_{k=1}^l a_{mk} \psi_{mk}^0 + \int a(E) \psi_E dE,$$

$$\psi = \sum_m \sum_{k=1}^l C_{mk} \psi_{mk}^0 + \int C(E) \psi_E^0 dE$$

та

$$\begin{aligned} \sum_m (E_m^0 - E_n^0) \sum_{k=1}^l C_{mk} \psi_{mk}^0 + \int C(E) (E - E_m^0) \psi_E^0 dE &= \sum_m \sum_{k=1}^l a_{mk} \psi_{mk}^0 + \\ &+ \int a(E) \psi_E^0 dE. \end{aligned} \quad (10.12)$$

Звідси випливає, що необхідною умовою існування розв'язку цього рівняння є одночасне задоволення системи умов

$$\int \overline{\psi_{nk}^0} f d\tau = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, l), \quad (10.13)$$

тобто вільний член неоднорідного рівняння повинен бути ортогональним до кожного розв'язку відповідного однорідного рівняння. Визначаючи з (10.12) всі коефіцієнти $C_{mk}, C(E)$, матимемо

$$\psi = \sum_m' \frac{1}{E_m^0 - E_n^0} \sum_{k=1}^l a_{mk} \psi_{mk}^0 + \int \frac{a(E)}{E - E_n^0} \psi_E^0 dE. \quad (10.14)$$

Застосуємо тепер ці загальні результати до послідовності рівнянь (10.6), (10.7) і т. д. у випадку простих власних значень незбуреного гамільтоніана. Вважаючи ψ_n^0 нормованою, ми з умови ортогональності відомої правої частини (10.6) до розв'язку відповідного однорідного рівняння, тобто до ψ_n^0 , одержуємо

$$E_n^1 = \int \overline{\psi_n^0} U \psi_n^0 d\tau = (n|U|n). \quad (10.15)$$

Таким чином, поправка до енергії першого наближення дорівнює діагональному матричному елементу енергії збурення, або, інакше кажучи, середньому значенню енергії збурення в незбуреному стані ψ_n^0 . Тепер, оскільки стала E_n^1 в правому боці (10.6) визначена, будемо будувати розв'язок (10.6) за загальною схемою. Права частина рівняння (10.6) записується у вигляді розкладу

$$f = -U \psi_n^0 + E_n^1 \psi_n^0 = - \sum_m' (m|U|n) \psi_m^0 - \int (E|U|n) \psi_E^0 dE, \quad (10.16)$$

де

$$(m|U|n) = \int \overline{\psi_m^0} U \psi_n^0 d\tau \quad \text{i} \quad (E|U|n) = \int \overline{\psi_E^0} U \psi_n^0 d\tau,$$

і розв'язок (10.6) подається формулою:

$$\psi_n^1 = \sum_m \left(\frac{(m|U|n)}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 + \int \frac{(E|U|n)}{E_n^0 - E} \psi_E^0 dE \right) + C \psi_n^0. \quad (10.17)$$

Останній член є загальним розв'язком відповідного до (10.6) однорідного рівняння. Оскільки ψ_n^0 ортогональна до перших двох членів (10.17), то для того щоб функція

$$\psi_n = \psi_n^0 + \varepsilon \psi_n^1,$$

що дає розв'язок збуреної задачі в першому наближенні, була нормована в тому ж наближенні, треба покласти $C = 0$.

Переходимо тепер до рівняння (10.7). Необхідна умова існування розв'язку дає

$$E_n^2 = \int \overline{\psi_n^0} (U - E_n^1) \psi_n^1 d\tau. \quad (10.18)$$

Підставляючи сюди вираз для ψ_n^1 (при $C = 0$) і враховуючи ортогональність ψ_m^0 , одержуємо

$$E_n^2 = \sum_m \left(\frac{(m|U|n)}{E_n^0 - E_m^0} \int \overline{\psi_n^0} U \psi_m^0 d\tau + \int \frac{(E|U|n)}{E_n^0 - E} dE \int \overline{\psi_n^0} U \psi_E^0 d\tau \right),$$

або, остаточно,

$$E_n^2 = \sum_m \left(\frac{|(m|U|n)|^2}{E_n^0 - E_m^0} + \int \frac{|(E|U|n)|^2}{E_n^0 - E} dE \right). \quad (10.19)$$

Далі за загальною схемою з (10.7) можна визначити ψ_n^2 . При переході до дальших рівнянь рахунок збурень можна продовжити до довільного наближення. Звичайно буває досить знання поправок першого або першого та другого порядків.

Кратні власні значення

Розглянемо тепер знову всю проблему у випадку, коли рівні дискретного спектра незбуреної задачі є кратними. Нехай незбурене рівняння

$$H \chi_{nl} - E_n^0 \chi_{nl} = 0 \quad (10.20)$$

має $s(n)$ розв'язків $\chi_{n1}, \dots, \chi_{ns}$. Цю систему розв'язків ми будемо вважати ортонормованою.

Виродження, властиве незбуреній задачі, може в тій чи іншій мірі знятися внаслідок урахування збурення, і власні значення будуть, взагалі кажучи, розщеплюватись. Тому ми будемо шукати розв'язок у вигляді рядів за степенями малого параметра, враховуючи це розщеплення:

$$E_{nl} = E_{nl}^0 + \varepsilon E_{nl}^1 + \varepsilon^2 E_{nl}^2 + \dots \quad (10.21)$$

$$\psi_{nl} = \psi_{nl}^0 + \varepsilon \psi_{nl}^1 + \varepsilon^2 \psi_{nl}^2 + \dots \quad (10.22)$$

Функції ψ_{nl}^0 повинні задовольняти незбуреному рівнянню, але вони не мусять співпадати з первісною системою розв'язків — χ_{ni} , а можуть бути зв'язані з останньою унітарною підстановкою. Будемо вважати, що

$$\psi_{nl}^0 = \sum_i a_{il} \chi_{ni}, \quad (10.23)$$

де коефіцієнти a_{il} залишимо поки що невизначеними. Підставимо розклади (10.21) та (10.22) у (10.20) та запишемо сукупність рівнянь, що одержується:

$$H^0 \psi_{nl}^0 - E_n^0 \psi_{nl}^0 = 0, \quad (10.24)$$

$$H^0 \psi_{nl}^1 - E_n^0 \psi_{nl}^1 = -U \psi_{nl}^0 + E_{nl}^1 \psi_{nl}^0, \quad (10.25)$$

$$H^0 \psi_{nl}^2 - E_n^0 \psi_{nl}^2 = -U \psi_{nl}^1 + E_{nl}^1 \psi_{nl}^1 + E_{nl}^2 \psi_{nl}^0, \quad (10.26)$$

Перше рівняння, завдяки (10.23), задовольняється тотожнно. Для існування розв'язку другого рівняння (10.25) маємо систему умов:

$$\int \bar{\chi}_{nk}(U - E_{nl}^1) \psi_{nl}^0 d\tau = 0 \quad n = 1, \dots, s. \quad (10.27)$$

Цим умовам можна задовільнити лише при певному виборі коефіцієнтів унітарної підстановки (10.23). Цим вибором визначається згідно з (10.23) власна функція у нульовому наближенні. Підставляючи (10.23) у (10.27), матимемо

$$\sum_{i=1}^s a_{il} \left[\int \bar{\chi}_{nk} U \chi_{ni} d\tau - E_{nl}^1 \int \bar{\chi}_{nk} \chi_{ni} d\tau \right] = 0,$$

звідки, внаслідок ортонормованості системи розв'язків незбуреного рівняння χ_{nl} одержуємо

$$\sum_{i=1}^s U_{ki} a_{il} = E_{nl}^1 a_{kl}, \quad (10.28)$$

де $U_{ki} = \int \bar{\chi}_{nk} U \chi_{ni} d\tau$. Цю систему рівнянь можна розглядати як рівняння на власні значення та власні функції самоспряженого оператора, представленого ермітівською матрицею U_{ki} скінченного рангу:

$$\sum_{i=1}^s U_{ki} a(i) = \lambda a(k), \quad (10.28a)$$

де $a(i) = a_{il}$, $a(k) = a_{kl}$, а $\lambda = E_{nl}^1$ дійсні.

З другого боку система рівнянь (10.28а) є системою лінійних однопідсумкових рівнянь відносно невідомих $a(k) = a_{kl}$. Для існування нетривіального розв'язку цієї системи необхідно є рівність нулю визначника системи:

$$D(\lambda) = \begin{vmatrix} U_{11} - \lambda & U_{12} & \dots & U_{1s} \\ U_{21} & U_{22} - \lambda & \dots & U_{2s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ U_{s1} & U_{s2} & \dots & U_{ss} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (10.29)$$

Це рівняння має назву секулярного (вікового). Згідно з висновком про дійсність λ , твердимо, що (10.29) має s дійсних коренів. З (10.28) чи (10.28a) маємо, що кожному кореню вікового рівняння λ_l відповідає один розв'язок $a(i) = a_{il}$. Ці розв'язки $a(i)$ можна нормувати:

$$\sum_{i=1}^s |a(i)|^2 = 1. \quad \left(\sum_{i=1}^s |a_{il}|^2 = 1 \right), \quad (10.30)$$

а з властивостей власних функцій самоспряженіх операторів випливає, що для $\lambda_l \neq \lambda_m$ відповідні власні функції a_{il} та a_{km} ортогональні:

$$\sum_i \bar{a}_{il} a_{im} = 0. \quad (10.31)$$

Об'єднуючи обидві формули, ми матимемо в загальному випадку

$$\sum_i \bar{a}_{il} a_{im} = \delta_{lm}, \quad (10.32)$$

або

$$\sum_i a_{li}^+ a_{im} = \delta_{lm}, \quad (10.33)$$

де, як завжди, $\bar{a}_{il} = a_{li}^+$. Таким чином, знайдено унітарну підстановку, що визначає нульове наближення власної функції, при цьому корені вікового рівняння λ_1 визначають поправку до енергії першого наближення: $\lambda_l = E_{nl}^1$.

Ортонормована система функцій ψ_{nl}^0 визначається однозначно, коли всі корені вікового рівняння (10.29) різні. Коли деякі корені вікового рівняння кратні, процедура ускладнюється. Наприклад, коли якийсь з коренів $\lambda = \lambda_1$ двократний, то можна замість незалежних розв'язків a_{i1} та a_{i2} , що відповідають цьому двократному кореню, обрати за розв'язки

$$\begin{aligned} a'_{i1} &= b_{11}a_{i1} + b_{12}a_{i2}, \\ a'_{i2} &= b_{21}a_{i1} + b_{22}a_{i2}, \end{aligned} \quad (10.34)$$

де матриця b_{pq} унітарна. Цій унітарній підстановці відповідає заміна функцій

$$\begin{aligned} \psi'_{n1}^0 &= b_{11}\psi_{n1}^0 + b_{12}\psi_{n2}^0, \\ \psi'_{n2}^0 &= b_{21}\psi_{n1}^0 + b_{22}\psi_{n2}^0, \end{aligned} \quad (10.35)$$

тобто кратному кореню вікового рівняння відповідає довільна унітарна підстановка над функціями, які належать до цього кореня. Коефіцієнти цієї підстановки b_{pq} визначаються з вищих наближень. Вважаючи перетворення (10.23) виконаним, перепишемо тепер (10.27) у вигляді

$$\int \bar{\psi}_{nk}^0 (U - E_{nl}^1) \psi_{nl}^0 d\tau = 0.$$

Звідси маємо явний вираз для поправки до енергії першого наближення:

$$(nk|U|nl) = E_{nl}^1 \delta_{kl}, \quad (10.36)$$

де

$$(nk|U|nl) = \int \bar{\psi}_{nk}^0 U \psi_{nl}^0 d\tau.$$

Вищі наближення

Розв'яжемо тепер рівняння (10.25). За загальною схемою маємо:

$$-U\psi_{nl}^0 + E_{nl}^1\psi_{nl}^0 = -\sum_{m,k}'(mk|U|nl)\psi_{mk}^0 - \int(E|U|nl)\psi_E^0 dE \quad (10.37)$$

$$\psi_{nl}^1 = \sum_m \frac{\sum_{k=1}^s(mk|U|nl)}{E_n^0 - E_m^0}\psi_{mk}^0 + \int \frac{(E|U|nl)}{E_n^0 - E}\psi_E^0 dE + \sum_{j=1}^s C_{jl}\psi_{nj}^0, \quad (10.38)$$

де остання сума є загальним розв'язком однорідного рівняння. Коефіцієнти C_{ji} знаходимо з другого наближення. Умова існування розв'язку рівняння (10.26) записується у вигляді

$$\int(-U\psi_{nl}^1 + E_{nl}^1\psi_{nl}^1 + E_{nl}^2\psi_{nl}^0)\bar{\psi}_{ni}^0 d\tau = 0,$$

або

$$E_{nl}^2\delta_{kl} = \int \bar{\psi}_{nk}^0(U - E_{nl}^1)\psi_{nl}^1 d\tau. \quad (10.39)$$

Підставляючи сюди вираз (10.38), одержимо

$$\begin{aligned} E_{nl}^2\delta_{kl} &= \sum_m \frac{1}{E_n^0 - E_m^0} \sum_{i=1}^s (nk|U|mi)(mi|U|nl) + \\ &+ \int \frac{(nk|U|E)(E|U|nl)}{E_n^0 - E} dE + \sum_{j=1}^s C_{jl}(nk|U|nj) - \sum_{j=1}^s C_{jl}E_{nl}^1\delta_{jk}, \end{aligned}$$

звідки

$$E_{nl}^2\delta_{kl} = U_{kl}^2 + (E_{nk}^1 - E_{nl}^1)C_{kl}. \quad (10.40)$$

При цьому використано формулу (10.36) та для суми перших двох членів введене скорочене позначення U_{kl}^2 . Для $k \neq l$, при умові, що всі E_{nk}^1 ($k = 1, \dots, s$) різні, з (10.40) одержимо

$$C_{kl} = -\frac{U_{kl}^2}{E_{nk}^1 - E_{nl}^1} = \frac{U_{kl}^2}{E_{nl}^1 - E_{nk}^1}. \quad (10.41)$$

Коли ж маємо кратні корені вікового рівняння, наприклад двократний корінь $E_{n1}^1 = E_{n2}^1$, то відповідне $U_{kl} = U_{12}^2$ повинно обертатись у нуль. Цього можна досягти, відповідно визначивши унітарну підстановку (10.35), що залишалася довільною. Перетворення (10.35) веде до виразу

$$U_{kl}^2 = \sum_{p,q=1}^2 b_{kp}^+ U_{pq}^2 b_{ql} \quad (p, q = 1, 2), \quad (10.42)$$

який, згідно з (10.40), повинен дорівнювати $E_{nl}^2\delta_{kl}$:

$$\sum_{p,q} b_{kp}^+ U_{pq}^2 b_{ql} = E_{nl}^2\delta_{kl}. \quad (10.43)$$

Помножуючи це рівняння на b_{jk} та підсумовуючи по k , одержимо

$$\sum_{p,q}^2 \delta_{jp} U_{pq}^2 b_{ql} = \sum_k E_{nl}^2 b_{jk} \delta_{kl},$$

$$\sum_{q=1}^2 U_{jq}^2 b_{ql} = E_{nl}^2 b_{jl}. \quad (10.44)$$

Ми знову прийшли до рівняння типу (10.28) і можемо в аналогічний спосіб знайти матрицю b_{pq} . Якщо матриця b_{pq} , в свою чергу, визначиться неоднозначно, то для її знаходження треба буде перейти до вищих наближень. Припустимо, що на розгляненому етапі b_{pq} визначена повністю та нульові наближення власних функцій відповідно побудовані, тоді при $k \neq l$ та $E_{nk}^1 = E_{nl}^1$ рівняння

$$U_{kl}^2 + (E_{nk}^1 - E_{nl}^1) C_{kl} = 0 \quad (10.45)$$

виконується тотожньо, причому під U_{kl}^2 треба розуміти, в разі потреби, відповідно перетворену величину, тобто $U_{kl}^{(2)}$. Отже, відповідні C_{kl} у (10.45) залишаються довільними. При $k = l$ маємо, що C_{ll} теж довільне. Якщо ми покладемо $C_{ll} = 0$, то $\psi_{nl} = \psi_{nl}^0 + \varepsilon \psi_{nl}^1$ буде нормованою з точністю до членів другого порядку малості. Нарешті, поправка для енергії другого порядку E_{nl}^2 дорівнює

$$E_{nl}^2 = U_{ll}^2, \quad (10.46)$$

де знову під U_{ll}^2 треба, взагалі кажучи, розуміти відповідно визначене $U_{ll}^{(2)}$.

Аналогічним чином можна просуватись далі у визначенні вищих наближень.

Ми розглянули теорію, в якій вважається, що збурюється стан дискретного спектра, незалежно від того, чи присутній непереривний спектр чи ні. Зауважимо, що оскільки стани непереривного спектра майже завжди вироджені, тобто стан визначається не тільки енергією, а й ще деякими величинами, то у формулах, виведених вище, замість інтеграла

$$\int \frac{(E|U|n)}{E_n^0 - E} \psi_E^0 dE \quad \text{чи} \quad \int \frac{(E|U|nl)}{E_n^0 - E} \psi_E^0 dE$$

треба писати

$$\int \frac{(\nu|U|n)}{E_n^0 - E_\nu} \psi_\nu^0 d\nu \quad \text{чи} \quad \int \frac{(\nu|U|nl)}{E_n^0 - E_\nu} \psi_\nu^0 d\nu, \quad (10.47)$$

де ν позначає сукупність значень всіх величин, що визначають стан.

Близькі власні значення

Формули теорії збурень, виведені нами для випадку простих власних значень, перестають служити не тільки у випадку виродження, який ми розібрали, але і тоді, коли в спектрі власних значень незбуреного оператора H^0 є власні значення досить близькі одне до одного. В цьому випадку, хоч і немає знаменників, рівних нулеві, але є знаменники досить малі і одержані наближення стають нездовільними. При досить маліх знаменниках поправочні члени у рядах за степенями малого параметра перестають бути

малими. Треба побудувати схему обчислень так, щоб члени, які містять у знаменниках різницю близьких власних значень енергії, не фігурували б у сумах, що визначають поправки теорії збурень. Отже, тут маємо положення, в певній мірі аналогічне випадку виродження.

Нехай оператор H^0 має два близькі власні значення: E_1^0 та E_2^0 , що відповідають власним функціям ψ_1^0 та ψ_2^0 .

Для того щоб знайти розв'язки рівняння

$$H\psi = (H^0 + \varepsilon U)\psi = E\psi$$

з E близьким до E_1^0 та E_2^0 , виберемо, за аналогією з граничним випадком двократного виродження ($E_1^0 = E_2^0$), за нульове наближення для функцій лінійної комбінацію¹

$$\psi^* = C_1\psi_1^0 + C_2\psi_2^0. \quad (10.48)$$

Підстановка ψ^* в рівняння Шредінгера дає, в нульовому наближенні, рівність

$$C_1(H - E)\psi_1^0 + C_2(H - E)\psi_2^0 = 0. \quad (10.49)$$

Після множення цієї наближеної рівності на $\bar{\psi}_1^0$ й відповідно на $\bar{\psi}_2^0$ та інтегрування по простору одержимо систему рівнянь

$$(H_{11} - E)C_1 + H_{12}C_2 = 0, \quad (10.50)$$

$$H_{21}C_1 + (H_{22} - E)C_2 = 0,$$

де

$$H_{ik} = \int \bar{\psi}_i^0 H \psi_k^0 d\tau = E_k^0 \delta_{ik} + \varepsilon U_{ik} \quad (i, k = 1, 2).$$

Умова існування нетривіального розв'язку однорідної системи (10.50)

$$D(E) = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10.51)$$

визначає E . Розкриваючи визначник, маємо з відповідного квадратного рівняння

$$E = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2}. \quad (10.52)$$

Оскільки $H_{12} \sim \varepsilon$, то коли б $E_1^0 - E_2^0$ не було малою величиною, квадратний корінь у (10.52) можна було би розкласти в ряд за степенями малого параметра ε . В нашому випадку, на відміну від розглянутого раніше, $E_1^0 - E_2^0$ вважається малим і такий розклад погано збігається, а може і розбігатися. Звідси видно необхідність окремого розгляду випадку близьких власних значень. Два значення E , що одержуються з (10.52), дають у першому наближенні власні значення оператора H , відповідні до E_1^0 та E_2^0 . Підставляючи знайдені значення E у (10.50) та розв'язуючи систему відносно C_1 та C_2 , знаходимо відповідні нульові наближення для функцій ψ_1^* та ψ_2^* . Для цих функцій

$$\int \bar{\psi}_i^* H \psi_k^* d\tau = H_{ik}^* = E_k^* \delta_{ik} \quad (i, k = 1, 2), \quad (10.53)$$

¹3 формули (10.17) при $n = 1$ ми бачимо, що головний член ряду, що містить малий знаменник, пропорційний до ψ_2^0 ; (10.48) відповідає урахуванню цього члена в нульовому наближенні.

де E_1^* та E_2^* даються формулою (10.52).

На основі сукупності функцій $\psi_1^*, \psi_2^*, \psi_3^0, \dots, \psi_n^0, \dots$ можна тепер записати ряди для вищих наближень згідно з формулами, виведеними раніше для випадку простих власних значень. Ці ряди не будуть містити членів з малими знаменниками, тобто поправки, визначені цими рядами, дійсно будуть малими.

Приклад ангармонічного осцилятора

Розглянемо як приклад не залежних від часу збурень ангармонічний лінійний осцилятор. Використовуючи ту саму систему одиниць, що і у (8.5), запишемо

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \left(\frac{1}{2}\xi^2 + \varepsilon\xi^3 \right) \psi = E\psi, \quad (10.54)$$

де ангармонічний член $\varepsilon\xi^3$ тлумачиться як збурення ($\varepsilon \ll 1$).

Власні значення та власні функції незбуреної задачі нам відомі (див. § 8):

$$\psi_n^0 = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi), \quad E_n^0 = n + \frac{1}{2}.$$

Незбурена задача має дискретний спектр простих власних значень. Матричні елементи енергії збурення:

$$(n|U|m) = (n|\xi^3|m) = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi}_n^0 \xi^3 \psi_m^0 d\tau$$

легко одержати, обчислюючи добуток відомих нам матриць для ξ та ξ^2 . Оскільки

$$\begin{aligned} (n|\xi|m) &= \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n-1,m} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n+1,m}, \quad (n|\xi^2|m) = \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{n(n-1)} \delta_{n-2,m} + \left(n + \frac{1}{2} \right) \delta_{nm} + \frac{1}{2} \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{n+2,m}, \end{aligned}$$

то

$$\begin{aligned} (n|\xi^3|m) &= \sum_k (n|\xi|k)(k|\xi^2|m) = \sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{8}} \delta_{n-3,m} + \\ &+ \sqrt{\frac{9}{8} n^3} \delta_{n-1,m} + \sqrt{\frac{9}{8} (n+1)^3} \delta_{n+1,m} + \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{8}} \delta_{n+3,m}. \end{aligned} \quad (10.55)$$

Ми бачимо, що діагональний матричний елемент енергії збурення дорівнює нульові, отже, треба обчислити поправку до енергії другого порядку. Власні функції у першому наближенні можна записати зразу згідно із загальними формулами (10.17):

$$\psi_n = \psi_n^0 + \varepsilon \psi_n^1,$$

$$\begin{aligned}\psi_n^1 = \sum_m' \frac{(m|U|n)}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 &= \frac{(n-3|U|n)}{E_n^0 - E_{n-3}^0} \psi_{n-3}^0 + \frac{(n-1|U|n)}{E_n^0 - E_{n-1}^0} \psi_{n-1}^0 + \\ &+ \frac{(n+1|U|n)}{E_n^0 - E_{n+1}^0} \psi_{n+1}^0 + \frac{(n+3|U|n)}{E_n^0 - E_{n+3}^0} \psi_{n+3}^0,\end{aligned}$$

або, підставляючи вирази для матричних елементів та рівнів E_n^0 маємо

$$\begin{aligned}\psi_n^1 &= \frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{8}(n-1)n(n-2)} \psi_{n-3}^0 + 3 \sqrt{\frac{1}{8}n^3} \psi_{n-1}^0 - \\ &- 3 \sqrt{\frac{1}{8}(n+1)^3} \psi_{n+1}^0 - \frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{8}(n+1)(n+2)(n+3)} \psi_{n+3}^0.\end{aligned}\quad (10.56)$$

Обчислюючи далі поправку до енергії другого наближення за (10.19), одержуємо вираз

$$\begin{aligned}E_n^2 &= \frac{1}{3} \frac{n(n-1)(n-2)}{8} + \frac{9}{8} n^3 - \frac{9}{8} (n+1)^3 - \\ &- \frac{1}{3} \frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{8} = -\frac{15}{4} \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right),\end{aligned}\quad (10.57)$$

отже, у другому наближенні енергія дорівнює

$$E_n = E_n^0 + \varepsilon^2 E_n^2 = n + \frac{1}{2} - \frac{15}{4} \varepsilon^2 \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right). \quad (10.58)$$

За ідеєю теорії збурень, ангармонічний член $\varepsilon \xi^3$ повинен бути малим і тому може розглядатися лише для не дуже великих $|\xi|$. Але якщо формально розглядати потенціальну енергію ангармонічного осцилятора для всіх значень ξ , то слід зауважити, що при будь-якому малому ε появляється ангармонічних членів $\varepsilon \xi^n (n > 2)$ змінює природу спектра власних значень. Для $\varepsilon = 0$ маємо дискретний спектр енергії гармонічного осцилятора, а при $\varepsilon \neq 0$ спектр власних значень оператора H стає непереривним. Останнє легко пояснити з розгляду потенціальної енергії як функції ξ (рис. 10; пунктиром показано хід потенціальної енергії гармонічного осцилятора).

$$W(\xi) = \frac{1}{2} \xi^2 + \varepsilon \xi^3, \varepsilon > 0.$$

Для будь-якого E при великих за модулем від'ємних ξ маємо $W(\xi) < E$, і в напрямі від'ємної осі ξ рух є необмеженим.

Як зазначалося раніше, ряди теорії збурень в такому разі можуть взагалі стати розбіжними. З (10.58) ми бачимо, що при досить великих n поправочні члени вже не будуть малими. Отже, ряди теорії збурень придатні для нижчих рівнів і непридатні для більш високих. Обчислені за методом теорії збурень наближені власні

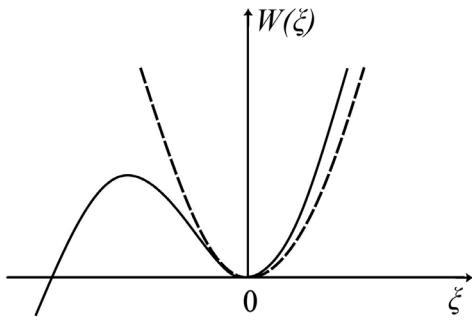


Рис. 10.

функції ψ_n та власні значення E_n характерні тим, що при $E = E_n$ квадрат модуля ψ_n має велике значення всередині потенціальної ями та мале зовні її (див. рис. 11).

Хід $|\psi|^2$, зображеній на рис. 11, відповідає тому, що потік імовірності через поверхню, яка оточує систему, відмінний від нуля; тут має місце тунельний ефект і стаціонарного стану немає. Отже, знайдені за теорією збурень функції ψ_n описують стан лише на протязі скінченного часу t . Цей проміжок часу тим більший, чим менший параметр ε . Такі стани ψ_n та відповідні їм рівні енергії мають назvu квазистаціонарних. З такими станами ми ще зустрінемось пізніше.

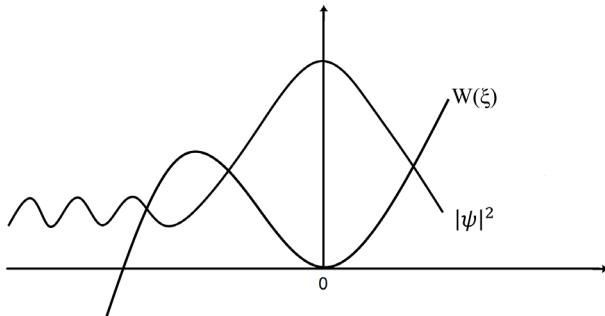


Рис. 11.

Для практичної мети, беручи до уваги, що поправочний член $\varepsilon \xi^3$ має зміст лише для невеликих ξ , ми можемо вважати, що хід $W(\xi)$ не змінюється суттєво, і наближено розглядати спектр збуреної системи як дискретний¹.

§ 11. Теорія збурень, залежних від часу

Розглянемо тепер теорію збурень, явно залежних від часу. Гамільтоніан системи запишемо аналогічно попередньому у формі

$$H = H^0 + \varepsilon U(x, y, z, t) = H^0 + V(t), \quad (11.1)$$

де через $V(t)$ позначене залежне від часу, мале збурення $\varepsilon U(x, y, z, t)$. З нестаціонарності проблеми випливає єдина задача про наближене визначення розв'язків хвильового рівняння із збуреним гамільтоніаном H на основі знання хвильових функцій стаціонарних станів незбуреної системи.

Будемо розв'язувати хвильове рівняння

$$(H^0 + V)\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (11.2)$$

за методом, запропонованим Діраком². Представимо шуканий розв'язок (11.2) у вигляді розвинення

$$\psi = \sum_k a_k(t) \psi_k^0, \quad (11.3)$$

¹ Реальна фізична проблема може зводитися в деяких випадках до задачі про лінійний гармонічний чи ангармонічний осцилятор, коли потенціальну енергію $W(\xi)$ при умові $\left(\frac{dW(\xi)}{d\xi}\right)_{\xi=0} = 0$ представити у вигляді ряду Тейлора по степенях ξ та обмежитись першими кількома членами, тобто при розгляді малих зміщень з положення рівноваги $\xi = 0$. В таких проблемах, незалежно від поправочного характеру ангармонічних членів, ξ треба вважати малим і в гармонічному наближенні.

² P. A. M. Dirak, Proc. Roy. Soc. A, 112, 601 (1926).

де $a_k(t)$ — невідомі коефіцієнти, залежні від часу, а ψ_k^0 — функції стаціонарних станів, що містять часовий множник, тобто розв'язки незбуреного хвильового рівняння, відповідні до певних значень енергії незбуреної системи:

$$H^0 \psi_k^0 = i\hbar \frac{\partial \psi_k^0}{\partial t}. \quad (11.4)$$

Якщо збурення почало діяти у момент часу $t = 0$, то функції $a_k(t)$ повинні задовольняти таким початковим умовам, що коли ψ^0 є хвильова функція незбуреної системи, то

$$\psi^0 = \sum_k a_k^0 \psi_k^0, \quad a_k^0 = a_k(0). \quad (11.5)$$

Підставляючи (11.3) у (11.2) та враховуючи (11.4), матимемо

$$i\hbar \sum_k \psi_k^0 \frac{da_k}{dt} = \sum_k V a_k \psi_k^0. \quad (11.6)$$

Помноживши тепер обидва боки цієї рівності на $\bar{\psi}_m^0$ та інтегруючи по простору, одержимо систему рівнянь

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = \sum_k (m|V(t)|k) a_k, \quad (11.7)$$

де $(m|V(t)|k)$ — гейзенбергівський матричний елемент збурення:

$$(m|V(t)|n) = \int \bar{\psi}_m^0 V \psi_n^0 d\tau = e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_n^0)t} (m|V|n) = V_{mn} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_n^0)t},$$

де через $(m|V|n) = V_{mn}$ позначено матричний елемент збурення, вирахуваний за допомогою функцій стаціонарних станів, позбавлених часових множників.

Застосуємо тепер метод збурень і будемо шукати $a_k(t)$ у вигляді ряду

$$a_k(t) = a_k^0 + a_k^1(t) + a_k^2(t) + \dots, \quad (11.8)$$

де $a_k^i(t)$ — поправка i -го порядку малості. (11.7) набуває вигляду

$$i\hbar \frac{d}{dt} (a_m^0 + a_m^1 + \dots) = \sum_k (m|V(t)|k) (a_k^0 + a_k^1 + \dots).$$

Прирівнюючи члени одинакового порядку малості, приходимо до системи рівнянь:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da_m^1}{dt} &= \sum_k (m|V(t)|k) a_k^0, \\ i\hbar \frac{da_m^2}{dt} &= \sum_k (m|V(t)|k) a_k^1, \\ &\vdots \end{aligned} \quad (11.9)$$

Розв'язки цих рівнянь одержуються безпосереднім інтегруванням по часу. Дійсно,

$$a_m^1 = -\frac{i}{h} \int_0^t \sum_k (m|V(t')|k) a_k^0 dt' = -\frac{i}{h} \sum_k a_k^0 \int_0^t (m|V(t')|k) dt', \quad (11.10)$$

$$a_m^2 = -\frac{1}{h^2} \sum_{k,l} a_l^0 \int_0^t (m|V(t')|k) dt' \int_0^{t'} (k|V(t'')|l) dt''. \quad (11.11)$$

Припустимо тепер, що незбурена система перебувала у певному n -му стаціонарному стані. Тоді $a_l^0 = \delta_{ln}$ і формули (11.10) та (11.11) набувають, відповідно, такого вигляду:

$$a_{kn}^1 = -\frac{i}{h} \int_0^t (k|V(t')|n) dt' = -\frac{i}{h} \int_0^t V_{kn} e^{i\omega_{kn} t'} dt', \quad (11.12)$$

$$a_{kn}^2 = -\frac{1}{h^2} \sum_l \int_0^t V_{kl} e^{i\omega_{kl} t'} dt' \cdot \int_0^{t'} V_{ln} e^{i\omega_{ln} t''} dt'', \quad (11.13)$$

де другий індекс введений для коефіцієнтів a з тим, щоб зазначити, що обчислюються поправки саме до функції n -го стаціонарного стану незбуреної системи, а $\omega_{kn} = (E_k^0 - E_n^0)/h$. Відповідно, можна визначити й вищі наближення, але практично досить буває перших наближень, явно записаних вище.

Попередні формули записувались так, як існував би лише дискретний спектр незбурених рівнів. Якщо так само як і раніше мати на увазі збурення стану дискретного спектра ψ_n^0 , то узагальнення на випадок наявності непереривної частини спектра зводиться просто до приєднання до правих частин одержаних формул відповідних інтегральних членів.

Наведемо приклад періодичного в часі збурення

$$V = A e^{-i\omega t} + B e^{i\omega t},$$

де оператори A та B не залежать від часу. Із самоспряженості V випливає ермітовість відповідної матриці $V_{nm} = \bar{V}_{mn}$, звідки, як легко бачити, випливає, що $B_{nm} = \bar{A}_{mn}$. Зважаючи на це, одержимо

$$(k|V(t)|n) = V_{kn} e^{i\omega_{kn} t} = A_{kn} e^{i(\omega_{kn} - \omega)t} + \bar{A}_{kn} e^{i(\omega_{kn} + \omega)t}. \quad (11.14)$$

Обчислення згідно з (11.12) дає

$$a_{kn}^1 = \frac{1 - e^{i(\omega_{kn} - \omega)t}}{h(\omega_{kn} - \omega)} A_{kn} + \frac{1 - e^{i(\omega_{kn} + \omega)t}}{h(\omega_{kn} + \omega)} \bar{A}_{kn}. \quad (11.15)$$

Ці вирази, очевидно, придатні до застосування при умові

$$E_k^0 - E_n^0 \neq h\omega, \quad (11.16)$$

в противному разі поправочний член a_{kn}^1 перестає бути малим. Якщо стан k належить до непереривного спектра (відмітимо це заміною дискретного індексу k на непереривний індекс ν), умова придатності теорії збурень запишеться у вигляді

$$E_{\nu \min}^0 - E_n^0 > \hbar\omega, \quad (11.17)$$

де $E_{\nu \min}^0$ — найнижчий рівень непереривного спектра (вважається, як звичайно буває, що непереривний спектр лежить вище ніж дискретний). В цьому випадку знаменники у (11.15) будуть додатні:

$$\hbar(\omega_{\nu n} + \omega) = E_{\nu}^0 - E_n^0 + \hbar\omega > 0,$$

$$\hbar(\omega_{\nu n} - \omega) = E_{\nu}^0 - E_n^0 - \hbar\omega > 0,$$

але у другому випадку можлива близькість до «резонансу»:

$$E_{\nu}^0 \gtrsim E_n^0 + \hbar\omega. \quad (11.18)$$

Отже, головне значення будуть мати ті стани непереривного спектра, для яких має місце приблизний резонанс (11.18). При цьому цей знаменник не повинен бути все-таки настільки малим, щоб вся поправка стала великою у порівнянні з нульовим наближенням.

Квантові переходи у дискретному спектрі

Нехай збурення $V(t)$ діє на протязі скінченного проміжку часу $(0, T)$ або досить швидко згасає при $t \rightarrow \pm\infty$. Якщо незбурена система перебувала в стаціонарному стані ψ_n^0 дискретного спектра, то в деякий довільний момент часу t після початку дії збурення стан системи описеться функцією

$$\psi = \sum_k a_{kn} \psi_k^0,$$

де в першому наближенні теорії збурень¹ ($a_{kn} = a_{kn}^0 + a_{kn}^1$)

$$a_{kn} = \delta_{kn} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_{kn} e^{i\omega_{kn} t'} dt'. \quad (11.19)$$

Коли час дії збурення минає (або в границі $t \rightarrow +\infty$), коефіцієнти приймають знов сталі значення $a_{kn}(\infty)$ і стан системи буде описуватися хвильовою функцією

$$\psi = \sum_k a_{kn}(\infty) \psi_k^0, \quad (11.20)$$

яка задовольняє незбуреному хвильовому рівнянню. Система коефіцієнтів $a_{kn}(\infty)$ не співпадає з системою $a_{kn}^0 = \delta_{kn}$. Тепер, згідно із статистичним постулатом, квадрат модуля $a_{kn}(\infty)$ дає імовірність того, що при вимірюванні енергії ми одержимо результат E_k^0 . Таким чином, внаслідок дії збурення система, що перебувала в стаціонарному стані з енергією E_n^0 , переходить у

¹ Нижня границя інтегрування вибирається так, щоб при $t \rightarrow -\infty$ всі a_{kn}^1 були рівні нулеві. Коли інтервал дії збурення є $(0, T)$, формула залишається вірною; лише треба вважати, що $V(t) \equiv 0$, коли $t < 0$ та $t > T$.

новий стан, в якому одержання при вимірюванні енергії $E_k^0 \neq E_n^0$ має відмінну від нуля імовірність, рівну $|a_{kn}(\infty)|^2$. Прийнято говорити, що $|a_{kn}(\infty)|^2$ визначає імовірність переходу системи з первісного стану з енергією E_n^0 в інший стан з енергією E_k^0 . Цей вислів є невдалим, але ми будемо його вживати, розуміючи під ним зміст, поданий вище. Позначаючи імовірність переходу $(n \rightarrow k) \Delta W_{nk}$, маємо

$$\Delta W_{nk} = \frac{1}{h^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} V_{kn} e^{i\omega_{kn} t} dt \right|^2. \quad (11.21)$$

Розкладемо збурення як функцію часу в інтеграл Фур'є:

$$V(x, y, z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} V(x, y, z, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (11.22)$$

і запишемо матричний елемент збурення

$$\begin{aligned} V_{kn} &= \int \bar{\psi}_k^0 V(x, y, z, t) \psi_n^0 d\tau = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} d\omega \int \bar{\psi}_k^0 V(x, y, z, \omega) \psi_n^0 d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} V_{kn}(\omega) d\omega, \end{aligned}$$

де $V_{kn}(\omega)$ — матричний елемент Фур'є-амплітуди частоти ω . Обертаючи інтеграл Фур'є, маємо

$$V_{kn}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} V_{kn} e^{i\omega t} dt. \quad (11.23)$$

З порівняння цього виразу з (11.21) знаходимо, що

$$\Delta W_{nk} = \frac{4\pi^2}{h^2} |V_{kn}(\omega_{kn})|^2. \quad (11.24)$$

Ця формула вказує на резонансний характер переходу. Імовірність переходу відмінна від нуля лише тоді, коли в Фур'є-спектрі збурення міститься частота ω_{kn} . Формула (11.24) має безпосередній зв'язок з сучасним формулуванням принципу відповідності, який ми обговоримо далі в зв'язку з проблемами взаємодії атомних систем з полем випромінювання.

Зауважимо, що коли збурення $V(t)$ мало змінюється на проміжку часу порядку $1/\omega_{kn}$, то інтеграл у (11.21) дуже малий. В граници як завгодно повільно змінного збурення інтеграл зводиться до дельта-функції $\delta(\omega_{kn})$, помноженої на множник, не залежний від часу. Таким чином, в цьому випадку імовірність переходів із зміною енергії ($\omega_{kn} \neq 0$) прямує до нуля.

Імовірність переходів в стані непереривного спектра під дією періодичного збурення

Нехай у початковий момент часу $t = 0$ система перебуває у n -му стаціонарному стані дискретного спектра. Розглянемо перехід у стані непереривного спектра під дією періодичного збурення. У формулі (11.15) залишило лише головний резонансний член із знаменником, рівним $\omega_{\nu n} - \omega$, де ν характеризує стані непереривного спектра. Тоді, згідно з (11.19), матимемо у першому наближенні

$$a_{\nu n} = -\frac{i}{h} \int_0^t V_{\nu n}(t') dt' = -A_{\nu n} \frac{e^{i(\omega_{\nu n} - \omega)t} - 1}{h(\omega_{\nu n} - \omega)}, \quad (11.25)$$

$$|a_{\nu n}|^2 = |A_{\nu n}|^2 \frac{2(1 - \cos(\omega_{\nu n} - \omega)t)}{h^2(\omega_{\nu n} - \omega)^2} = |A_{\nu n}|^2 \frac{4 \sin^2 \frac{\omega_{\nu n} - \omega}{2} t}{h^2(\omega_{\nu n} - \omega)^2}. \quad (11.26)$$

При великих $t(t \rightarrow \infty)$

$$|a_{\nu n}|^2 = \frac{\pi}{h^2} |A_{\nu n}|^2 t \delta \left(\frac{\omega_{\nu n} - \omega}{2} \right), \quad (11.27)$$

оскільки, як відомо,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\pi t \alpha^2} = \delta(\alpha),$$

де $\delta(\alpha)$ — делтта-функція.

Використовуючи властивість делтта-функції $\delta(ax) = \frac{1}{a} \delta(x)$ маємо

$$|a_{\nu n}|^2 = \frac{2\pi}{h} |A_{\nu n}|^2 \cdot t \delta(E_{\nu}^0 - E_n^0 - h\omega). \quad (11.28)$$

Імовірність переходу з дискретного первісного стану у стан непереривного спектра, що лежить у інтервалі $\nu, \nu + d\nu$, є $|a_{\nu n}|^2 d\nu$. Для цієї імовірності, розрахованої на одиницю часу, одержимо таку асимптотичну формулу, вірну для великих t :

$$dW_{n\nu} = \frac{2\pi}{h} |A_{\nu n}|^2 \delta(E_{\nu}^0 - E_n^0 - h\omega) d\nu. \quad (11.29)$$

Вираз для імовірності є відмінний від нуля лише при точному резонансі $E_{\nu}^0 = E_n^0 + h\omega$. В дійсності цей результат вірний лише асимптотично, оскільки δ -функція появляється точно лише при $t \rightarrow \infty$. В загальному випадку ми маємо справу не з δ -функцією, але з функцією, що володіє різким максимумом так, що враховуються й стані, близькі до резонансного — «нечіткий» резонанс.

Коли початковий стан теж належить до непереривного спектра (ν_0), тобто коли маємо $a_{\nu\nu_0}^0 = \delta(\nu - \nu_0)$, то формули легко узагальнюються:

$$|a_{\nu\nu_0}|^2 = \frac{2\pi}{h} |A_{\nu\nu_0}|^2 t \delta(E_{\nu}^0 - E_{\nu_0}^0 - h\omega), \quad (11.30)$$

$$dW_{\nu_0\nu} = \frac{2\pi}{h} |A_{\nu\nu_0}|^2 \delta(E_{\nu}^0 - E_{\nu_0}^0 - h\omega) d\nu. \quad (11.31)$$

Переходи під дією постійного збурення

Повернемося до загальних формул теорії квантових переходів, формально записаних для дискретного спектра, та розглянемо збурення, не залежні від часу. Тоді матричні елементи збурення можна записати в такому вигляді:

$$V_{mn}(t) = V_{mn} e^{i\omega_{mn} t},$$

де V_{mn} не залежить від часу.

Використовуючи ці вирази, ми можемо записати формули (11.12), (11.13) у вигляді

$$a_{mn}^1 = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{mn} e^{i\omega_{mn} t'} dt' = -\frac{i}{\hbar} \frac{V_{mn}}{i\omega_{mn}} \int_0^t e^{i\omega_{mn} t'} dt' = \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_n^0)t}}{E_m^0 - E_n^0} V_{mn}, \quad (11.32)$$

$$a_{mn}^2 = \sum_k \frac{V_{mk} V_{kn}}{E_k^0 - E_n^0} \left\{ \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_n^0)t} - 1}{E_m^0 - E_n^0} - \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_k^0)t} - 1}{E_m^0 - E_k^0} \right\}, \quad (11.33)$$

і для непереривного спектра, відповідно,

$$a_{\nu\nu_0}^1 = \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_\nu^0 - E_{\nu_0}^0)t} - 1}{E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0} V_{\nu\nu_0}. \quad (11.34)$$

Коли нас цікавить імовірність переходів у непереривному спектрі, що є найважливішим для випадку постійного в часі збурення, то питання може бути поставлене так. Відомо, що в початковий момент часу система перебувала в одному з станів, який відповідає деякій енергії (у непереривному спектрі стани майже завжди вироджені), треба знайти імовірність переходу в інший стан тої самої енергії. Аналогічно тому, як це було зроблено для періодичного збурення, для великих значень t ми одержимо¹

$$dW_{\nu_0\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\nu\nu_0}|^2 \delta(E_\nu^0 - E_{\nu_0}^0) d\nu. \quad (11.35)$$

Цей вираз можна безпосередньо одержати з формули (11.29), покладаючи $\omega = 0$. Зауважимо знову, що одержана формула асимптотична; в дійсності резонанс не повинен бути таким різким. Тут так само, як і при переходах з дискретного спектра у непереривний та з непереривного у дискретний, ми маємо ряд близьких «резонансних» станів і має рацію говорити лише про імовірність переходу в малий інтервал станів, рівних або трохи відмінних за енергією. Такий нерізкий резонанс не означає порушення закону збереження енергії, бо при постійному збуренні власні значення енергії частинки визначаються як власні значення оператора $H^0 + V$, а не як власні значення H^0 .

Узагальнюючи формули, одержані для дискретного спектра, ми можемо для збуреної функції у першому наближенні записати вираз

$$\psi_{\nu_0} = \left\{ \psi_{\nu_0}^0 + \int \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0)t}}{E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0} V_{\nu\nu_0} \psi_\nu^0 d\nu \right\} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\nu_0}^0 t}, \quad (11.36)$$

¹Зауважимо, що $dW_{\nu_0\nu}$ визначає кількість переходів в одиницю часу, розмірність $dW_{\nu_0\nu}$ залежить від способу нормування хвильових функцій непереривного спектра.

де $\psi_{\nu_0}^0$ — функція початкового стаціонарного (незбуреного) стану, не залежна від часу.

Для визначення асимптотичного вигляду ψ_{ν_0} при великих t виділимо окремо інтегрування по енергії, тобто запишемо $d\nu = dE_{\nu}^0 d\mu$, де $d\mu$ означає диференціали інших величин, що визначають стан, коли вони теж непереривні, та розглянемо інтеграл по енергії формально як інтеграл у комплексній площині¹. Тоді інтеграл

$$\int \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\nu_0}^0 - E_{\nu}^0)t}}{E_{\nu_0}^0 - E_{\nu}^0} V_{\nu\nu_0} \psi_{\nu}^0 dE_{\nu_0}^0,$$

що береться вздовж дійсної осі, можна провести по шляху інтегрування, зсунутому у нижню півплощину, оскільки підінтегральний вираз не має особливостей на дійсній осі. Після цього розіб'ємо інтеграл на два:

$$\int \frac{dE_{\nu}^0}{E_{\nu_0}^0 - E_{\nu}^0} V_{\nu\nu_0} \psi_{\nu}^0, \quad \int \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\nu_0}^0 - E_{\nu}^0)t} dE_{\nu}^0}{E_{\nu_0}^0 - E_{\nu}^0} V_{\nu\nu_0} \psi_{\nu}^0.$$

При інтегруванні вздовж дійсної осі таке розбиття не має змісту, бо інтеграли розбігаються в точці резонансу ($E_{\nu}^0 = E_{\nu_0}^0$).

Завдяки тому, що у нижній півплощині $Im(E_{\nu}^0) < 0$, у другому інтегралі появиться множник $e^{\frac{i}{\hbar}Im(E_{\nu}^0)t}$ і цей інтеграл при $t \rightarrow \infty$ прямуватиме до нуля. В першому інтегралі можна при цьому здійснити інтегрування вздовж дійсної осі з обходом знизу резонансної точки (шлях інтегрування на рис. 12).



Рис. 12.

Отже, для збуреної функції у першому наближенні одержуємо

$$\psi_{\nu_0} = \left\{ \psi_{\nu_0}^0 + \int \frac{V_{\nu\nu_0}}{E_{\nu_0}^0 - E_{\nu}^0} \psi_{\nu}^0 d\nu \right\} e^{-\frac{i}{\hbar}E_{\nu_0}^0 t}, \quad (11.37)$$

де інтеграл обчислюється по шляху, зазначеному вище. Одержана формула повністю аналогічна відповідній формулі теорії збурень не залежних від часу для дискретного спектра, вона визначає у першому наближенні розв'язок збуреного рівняння Шредінгера, де $H = H^0 + V$.

Коли $V_{\nu\nu_0} = 0$ (див. (11.34)), основну роль починають відігравати члени другого наближення і імовірність переходу буде визначатися виразом $|a_{\nu\nu_0}^2|^2$.

Виходячи з формули (11.33) після заміни позначень, відповідно до розгляду непереривного спектра (сума одночасно замінюється на інтеграл) ми після нескладних обчислень можемо одержати асимптотичну формулу ($t \rightarrow \infty$) для імовірності переходу в одиницю часу:

$$dW_{\nu_0\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \frac{V_{\nu\nu'} V_{\nu'\nu_0}}{E_{\nu_0}^0 - E_{\nu'}^0} d\nu' \right|^2 \delta(E_{\nu_0}^0 - E_{\nu}^0) d\nu. \quad (11.38)$$

¹ Див. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Квантовая механика, ч. I, ГИТТЛ, М.—Л. (1948), § 43.

Якщо $V_{\nu\nu_0} \neq 0$, то повна формула в другому наближенні буде такою:

$$dW_{\nu_0\nu} = \frac{2\pi}{h} \left| V_{\nu\nu_0} + \int \frac{V_{\nu\nu'} V_{\nu'\nu_0}}{E_{\nu_0}^0 - E_{\nu'}^0} d\nu' \right|^2 \delta(E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0) d\nu. \quad (11.39)$$

Відповідна функція у другому наближенні має вигляд:

$$\psi_{\nu_0} = \left\{ \psi_{\nu_0}^0 + \int \left[V_{\nu\nu_0} + \int \frac{V_{\nu\nu'} V_{\nu'\nu_0}}{E_{\nu_0}^0 - E_{\nu'}^0} d\nu' \right] \frac{\psi_\nu^0}{E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0} d\nu \right\} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\nu_0}^0 t}. \quad (11.40)$$

Для дискретного спектра мають місце аналогічні вирази, в яких інтеграли застуваються сумами.

Виписані інтеграли, взагалі кажучи, беруться так, як це було пояснено у випадку першого наближення, але частіше точка $E_{\nu_0}^0 = E_{\nu'}^0$ не є особливою і інтегрування у членах другого наближення можна вести просто вздовж дійсної осі.

Стани, по яких проводиться інтегрування у (11.39), називаються проміжними станами. Вони, взагалі кажучи, належать як дискретному, так і непереривному спектрам. Відсутність резонансної умови для цих станів не означає порушення закону збереження енергії, бо, як вже зазначалося, при постійному в часі збуренні енергія системи визначається власними значеннями оператора $H^0 + V$, в той час, коли E_i^0 є власні значення незбуреного оператора H^0 .

В теорії переходів під дією постійного в часі збурення практично розглядаються завжди або переходи у непереривному спектрі, або переходи із дискретного спектра до непереривного. Переходи тільки у дискретному спектрі розглядати не доводиться, оскільки переходи із «збереженням» енергії для чисто дискретного спектра можуть мати зміст лише у рідких випадках.

Зауважимо, на закінчення, таке. Якщо нас цікавить побудова розв'язку хвильового рівняння для квазідискретного спектра, коли збурення не задовольняє умові малості у порівнянні з віддалями між рівнями незбуреної задачі, ми можемо йти шляхом загальної теорії збурень, залежних від часу, тобто розглядати рівняння (11.6), записане у вигляді:

$$ih \sum_k \psi_k^0 \frac{da_k}{dt} = V\psi,$$

звідки

$$ih \frac{da_m}{dt} = \int \bar{\psi}_m^0 V\psi d\tau, \quad (11.41)$$

де $\psi = \sum_k a_k(t) \psi_k^0$. Якщо тепер вдається розкласти $V\psi$ в ряд по системі функцій стаціонарних станів незбуреної задачі, ми одержимо закон залежності a_k від часу.

§ 12. Варіаційний метод

Як відомо, в класичній механіці теорію можна сформулювати за допомогою варіаційного принципу в спосіб, цілком еквівалентний до формалізму

Гамільтона. У квантовій механіці ми теж маємо можливість подати варіаційний принцип, еквівалентний рівнянню Шредінгера, для визначення власних значень оператора Гамільтона.

Розглянемо варіаційну задачу

$$\delta I = \delta \int \bar{\psi}(H - E)\psi d\tau = 0, \quad (12.1)$$

де H — оператор Гамільтона розгляданої системи, E — параметр, а ψ — функція, що підлягає варіації. Варіацію під знаком інтеграла треба проводити по ψ та $\bar{\psi}$ незалежно, оскільки ψ — комплексна функція. Проведемо варіацію по $\bar{\psi}$:

$$\delta I = \int \delta \bar{\psi}(H - E)\psi d\tau = 0, \quad (12.2)$$

звідки завдяки довільності $\delta \bar{\psi}$ випливає

$$(H - E)\psi = 0, \quad (12.3)$$

тобто рівняння Шредінгера.

Проведемо тепер варіацію по ψ :

$$\int \bar{\psi}(H - E)\delta\psi d\tau = \int \delta\psi \overline{(H - E)\psi} d\tau = 0, \quad (12.4)$$

де використано самоспряженість оператора H , звідки випливає:

$$\overline{H\psi} = E\bar{\psi}, \quad (12.5)$$

рівняння, комплексно спряжене до (12.3).

Отже, сформульований варіаційний принцип еквівалентний рівнянню Шредінгера. Розв'язки ψ варіаційної задачі (12.2) є власними функціями оператора H , а параметр E визначає власні значення оператора H . Варіаційний принцип (12.1) може бути записаний в іншій формі, а саме:

$$\delta \int \bar{\psi} H \psi d\tau = 0, \quad (12.6)$$

при додатковій умові $\int \bar{\psi} \psi d\tau = 1$, при цьому E розглядається як множник Лагранжа для додаткової умови, яка у варіаційній формі має вигляд

$$\delta \int \bar{\psi} \psi d\tau = 0.$$

Взагалі кажучи, варіаційне рівняння (12.2) або (12.6) не означає, що значення

$$\int \bar{\psi} H \psi d\tau = E, \quad (12.7)$$

одержані з його допомогою, є екстремальними значеннями. Дійсно, для того, щоб встановити, чи визначені функції ψ відповідають екстремуму

функціонала $\int \bar{\psi} H \psi d\tau$, треба розглянути варіацію цього функціонала не тільки в першому, але й в другому порядку. Для цього розглянемо вирази:

$$\begin{aligned} & \int (\bar{\psi} + \delta \bar{\psi}) H (\psi + \delta \psi) d\tau - \int \bar{\psi} H \psi d\tau = \\ &= \int \delta \bar{\psi} H \psi d\tau + \int \bar{\psi} H \delta \psi d\tau + \int \delta \bar{\psi} H \delta \psi d\tau, \\ & \int (\bar{\psi} + \delta \bar{\psi})(\psi + \delta \psi) d\tau - \int \bar{\psi} \psi d\tau = \\ &= \int \delta \bar{\psi} \psi d\tau + \int \bar{\psi} \delta \psi d\tau + \int \delta \bar{\psi} \delta \psi d\tau = 0. \end{aligned}$$

Віднімаючи від першого рівняння друге, помножене на E , що відповідає функції ψ , знайдений з варіаційного принципу, і враховуючи, що $H\psi = E\psi$ і $\bar{H}\bar{\psi} = E\bar{\psi}$, одержимо

$$\delta^2 I = \int \delta \bar{\psi} (H - E) \delta \psi d\tau. \quad (12.8)$$

Цей вираз можна вважати другою варіацією розглядуваного функціонала, бо він є величиною другого порядку малості. Знак цієї другої варіації у загальному випадку є неозначеним. Для деяких $\delta \psi$ він додатний, а для деяких $\delta \psi$ від'ємний. Таким чином, значення E , що одержуються за допомогою варіаційного принципу, повинні, в загальному випадку, розглядатися як стаціонарні, а не як екстремальні. Мінімальне серед них визначає перше власне значення енергії — енергію основного стану. Функція, що реалізує справжній мінімум функціонала I , є відповідно хвильовою функцією цього основного стану.

Енергія стаціонарного стану E_n може бути записана у вигляді, що містить лише перші похідні від функції ψ , яка є розв'язком варіаційного рівняння (12.2):

$$E_n = \int \left(\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \bar{\psi} \vec{\nabla} \psi + U \bar{\psi} \psi \right) d\tau, \quad (12.9)$$

якщо

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U.$$

Для того щоб за допомогою варіаційного принципу послідовно визначати рівні енергії системи, треба додержуватись такого порядку обчислення. Для визначення основного стану E_0, ψ_0 , як вже зазначалося, треба розглянути задачу на мінімум функціонала

$$\int \bar{\psi} H \psi d\tau \quad (12.10)$$

при єдиній додатковій умові нормування функції ψ . Для визначення наступного стану, тобто E_1 та ψ_1 , треба знову розглянути задачу на мінімум того ж функціонала при додаткових умовах нормування шуканої функції та ортогональності її до функції основного стану ψ_0 . Якщо ми розташуємо

стани за зростанням енергії та припустимо, що нам відомі хвильові функції $\psi_0, \dots, \psi_{n-1}$ перших n станів, то для знаходження хвильової функції наступного стану ψ_n треба знайти мінімум функціонала

$$\int \bar{\psi} H \psi d\tau$$

при додаткових умовах

$$\int \bar{\psi} \psi d\tau = 1, \quad \int \bar{\psi} \psi_m d\tau = 0, \quad m = 0, \dots, n-1.$$

Варіаційний метод як наближений метод

Велике практичне значення варіаційний метод має при знаходженні наближених розв'язків рівняння Шредінгера і відповідного наближеного визначення власних значень енергії.

Варіаційний метод є найбільш радикальним у проблемі уточнення функцій стаціонарних станів та значень рівнів енергії, здобутих за допомогою інших наближених методів.

Припустимо, наприклад, що $\psi(x, y, z, \mu)$ при відповідному доборі значення параметра μ може апроксимувати одну з власних функцій оператора Гамільтона H розглядуваної системи. Це оптимальне значення параметра μ може бути визначене з варіаційного принципу, а саме: μ визначається рівнянням

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \mu} \int \bar{\psi}(x, y, z, \mu) H \psi(x, y, z, \mu) d\tau = \\ & = E \frac{\partial}{\partial \mu} \int \bar{\psi}(x, y, z, \mu) \psi(x, y, z, \mu) d\tau. \end{aligned} \quad (12.11)$$

Якщо функція ψ нормована для кожного значення μ , то рівняння спрощується:

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \int \bar{\psi}(x, y, z, \mu) H \psi(x, y, z, \mu) d\tau = 0. \quad (12.12)$$

Цей метод застосовується на практиці найчастіше. Для наближеного визначення енергії основного стану системи за допомогою варіаційного методу розглянемо такі міркування. Нехай ψ деяка, взагалі кажучи, невизначена, нормована функція. Розкладемо її в ряд по власних функціях оператора енергії

$$\psi = \sum_E C(E) \psi_E,$$

де $H\psi_E = E\psi_E$.

Тоді

$$\int \bar{\psi} H \psi d\tau = \sum E |C(E)|^2. \quad (12.13)$$

Замінюючи тепер у правій частині всі E на E^0 — власне значення, що відповідає основному стану системи, матимемо

$$\int \bar{\psi} H \psi d\tau \geq E_0 \sum_E |C(E)|^2, \quad (12.14)$$

або, оскільки з нормованості ψ випливає, що $\sum_E |C(E)|^2 = 1$,

$$E_0 \leq \int \bar{\psi} H \psi d\tau. \quad (12.15)$$

В загальному випадку ненормованої квадратично інтегруальної функції ψ маємо

$$E_0 \leq \frac{\int \bar{\psi} H \psi d\tau}{\int \bar{\psi} \psi d\tau}. \quad (12.16)$$

Мінімізація функціонала, що стоїть у правій частині нерівностей (12.15) або (12.16), приводить до визначення верхньої межі для енергії основного стану. Практично функцію ψ — так звану «пробну функцію» — вибирають на підставі додаткових фізичних міркувань та вводять достатню кількість параметрів μ_i , які визначаються так само, як і у попередньому прикладі.

Задача знаходження верхньої межі для вищих рівнів, схематично описана вище для основного рівня, передбачає конструкцію пробних функцій, що ортогональні до вже знайденої сукупності функцій нижчих станів. Наприклад, якщо відома вже функція основного стану ψ_0 , то пробну функцію для першого збудженого стану, ортогональну до ψ_0 , можна взяти у вигляді

$$\psi_1 = \psi - \psi_0 \int \bar{\psi}_0 \psi d\tau, \quad (12.17)$$

де ψ підбирається з умови мінімуму функціонала:

$$\int \bar{\psi} H \psi d\tau. \quad (12.18)$$

Аналогічно конструюються функції вищих станів.

На закінчення наведемо деякі додаткові зауваження.

За допомогою варіаційного методу можна довести корисну теорему про відсутність вузлів у функції основного стану ψ_0 . Ця теорема має місце для функцій, які описують стан системи, що складається з одної частинки в заданому полі, та для випадку двох частинок, але, взагалі кажучи, вона не має місця для системи багатьох частинок.

Якщо ψ_0 не має вузлів, то вона має той самий знак у всьому просторі. Звідси випливає, що функції вищих стаціонарних станів повинні мати вузли, бо інакше вони не будуть ортогональними до ψ_0 . З того, що ψ_0 не має вузлів, випливає, що основний енергетичний рівень невироджений. Дійсно, припустимо протилежне. Нехай ψ_0 та ψ'_0 дві різні функції, що відповідають енергії E_0 . Тоді довільна лінійна комбінація $C_1 \psi_0 + C_2 \psi'_0$ буде теж власною функцією оператора Гамільтона для того ж самого власного значення E_0 , але, добираючи у відповідний спосіб довільні сталі C_1 та C_2 , можна добитися того, що побудована лінійна комбінація обернеться в нуль у довільній наперед заданій точці простору, що суперечить теоремі про відсутність вузлів функції основного стану.

Коли рух відбувається у обмеженій частині простору, то на границях області руху повинна виконуватись гранична умова $\psi = 0$. Цю умову треба долучити до умов, при яких визначається мінімум функціонала I . Теорема про відсутність вузлів функції основного стану твердить в цьому випадку, що ψ_0 не має вузлів всередині області руху системи.

При збільшенні (розширенні) області руху системи рівні енергії, визначені з варіаційного принципу, можуть лише понизитись. Цей висновок випливає з того, що при розширенні області руху множина конкуруючих функцій, які треба розглядати при мінімізації нашого функціонала, збільшується.

При конкретному розв'язанні проблеми власних значень за допомогою прямого варіаційного методу при повній системі додаткових умов фізичний зміст треба надавати лише найнижчому з екстремальних (мінімальних) значень функціонала, розглядуваного на даному класі функцій. Інші мінімуми можуть бути наслідком недостатньої «еластичності» обраної форми для пробної (апроксимуючої) функції, яка містить набір незалежних параметрів μ_i , і можуть зникати при переході до більш загальних апроксимацій. Ми не будемо зупинятись на обговоренні різних методів розв'язування варіаційних проблем і відповідних критеріїв можливості їх застосування та оцінок точності. Загальну теорію та обговорення відомих методів можна знайти в спеціальних книжках¹.

¹ С. Г. Михлин, Прямые методы в математической физике, ГИТТЛ, М.—Л. (1950). Див. також Ф. М. Морс и Г. Фешбах, Методы теоретической физики, т. II, ИЛ, М. (1960), гл. 9, § 94.

Розділ V

ЕЛЕКТРОН У ЗОВНІШНЬОМУ ЕЛЕКТРОСТАТИЧНОМУ ПОЛІ

§ 13. Електростатичне поле з центральною симетрією

Серед задач про рух мікрочастинки, наприклад електрона, у заданому зовнішньому полі особливе значення має задача про рух електрона у полі з центральною симетрією. Цей випадок охоплює теорію атома водню і дає в певному наближенні теорію спектрів атомів з одним валентним електроном. У випадку атома водню задача про рух електрона відносно ядра формулюється як задача про рух електрона в полі Кулона так, що потенціальна енергія електрона $U(x, y, z)$, яка фігурує у рівнянні Шредінгера, дорівнює

$$U(x, y, z) = U(r) = -\frac{e^2}{r}, \quad (13.1)$$

де r — віддаль між електроном і ядром. Як ми побачимо далі, ця задача розв'язується точно до кінця і в такий спосіб одержується теорія водневих спектрів. Лише так звана тонка структура енергетичного спектра не може бути встановлена без урахування теорії відносності і знаходить своє пояснення в теорії Дірака.

У багатоелектронних атомах справа є складнішою. Коли ми маємо систему взаємодіючих між собою електронів, то, як буде з'ясовано далі — при розгляді квантової механіки системи частинок, можна говорити лише про хвильову функцію всієї системи — ψ -функцію, яка залежить від координат усіх електронів, що входять до складу атома. Квадрат модуля цієї хвильової функції дає густину імовірності певної конфігурації всієї системи.

В дійсності визначення точної багатоелектронної хвильової функції стає неможливим через непереборні математичні труднощі і ми змушені будувати наближені методи, в яких хвильова функція системи в той чи інший спосіб апроксимується сукупністю функцій, залежних від координат окремих електронів. Цим самим багатоелектронна задача наблизено зводиться до ряду одноелектронних задач. Для валентного електрона має зміст наближення, в якому розглядається рух цього електрона в полі, утвореному нерухомим ядром та всіма внутрішніми електронами. Це поле теж володіє центральною симетрією, але не збігається з чисто кулонівським. Отже, розгляд задачі про електрон у центральному полі дає багаті фізичні наслідки.

Інтеграли руху

Хвильове рівняння для електрона у центральносиметричному полі має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U(r)\psi - i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0 \quad (13.2)$$

де $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, якщо початок координат обрано в ядрі. Розглянемо питання про інтеграли рівнянь руху. У класичній механіці для центрального поля інтегралами руху були складові моменту кількості руху. Перевіримо, чи не буде мати місця у квантовій механіці аналогічне положення. Для цього перевіримо, чи комутують оператори m_x , m_y , m_z з оператором Гамільтона H . Обчислимо, наприклад, комутатор m_z з оператором Лапласа та $U(r)$, зокрема. Оскільки

$$m_z = \frac{h}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right),$$

маємо

$$\begin{aligned} \Delta m_z \psi - m_z \Delta \psi &= \frac{h}{i} \left[\Delta \left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - x \frac{\partial \Delta \psi}{\partial y} + y \frac{\partial \Delta \psi}{\partial x} \right] = \\ &= \frac{h}{i} \left(2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x} \right) = 0, \\ U(r) m_z \psi - m_z U(r) \psi &= \frac{h}{i} \left[U(r) \left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - x \frac{\partial U \psi}{\partial y} + y \frac{\partial U \psi}{\partial x} \right] = \\ &= \frac{h}{i} \left(y \frac{\partial U(r)}{\partial x} - x \frac{\partial U(r)}{\partial y} \right) \psi = \\ &= \frac{h}{i} \left(y \frac{\partial U}{\partial r} \frac{x}{r} - x \frac{\partial U}{\partial r} \frac{y}{r} \right) \psi = 0. \end{aligned}$$

Отже, $H m_z - m_z H = 0$. В зв'язку з симетрією відносно координат x, y, z можемо записати:

$$\begin{aligned} H m_x - m_x H &= 0, \\ H m_y - m_y H &= 0, \\ H m_z - m_z H &= 0. \end{aligned} \tag{13.3}$$

Таким чином, оператори складових моменту кількості руху є інтегралами руху. Як відомо, ці оператори не комутують між собою (див. (5.42)), у зв'язку з цим розглянемо оператор квадрата моменту кількості руху

$$m^2 = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 \tag{13.4}$$

і покажемо, що він комутує з кожним з m_{xi} та з оператором H . Дійсно,

$$\begin{aligned} m_x^2 m_z - m_z m_x^2 &= m_x (m_x m_z - m_z m_x) + \\ &\quad + (m_x m_z - m_z m_x) m_x = -ih (m_x m_y + m_y m_x), \\ m_y^2 m_z - m_z m_y^2 &= m_y (m_y m_z - m_z m_y) + (m_y m_z - m_z m_y) m_y = \\ &= ih (m_x m_y + m_y m_x), \\ m_z^2 m_z - m_z m_z^2 &= 0. \end{aligned}$$

Додаючи праві та ліві частини цих рівностей, одержуємо

$$m^2 m_z - m_z m^2 = 0$$

і, аналогічно,

$$m^2 m_x - m_x m^2 = 0,$$

$$m^2 m_y - m_y m^2 = 0. \quad (13.5)$$

З другого боку, оскільки, як було показано, кожний з операторів m_x, m_y, m_z комутує з H , то і сума їх квадратів теж комутує з H :

$$Hm^2 - m^2 H = 0. \quad (13.6)$$

Таким чином, оператори m_z, m^2, H , що комутують між собою, є інтегралами руху. З факту комутативності m_z, m^2, H між собою випливає існування спільних власних функцій цих операторів, тобто існування спільних розв'язків трьох рівнянь: $H\psi = E\psi$, $m^2\psi = \lambda\psi$, $m_z\psi = m'_z\psi$

Розділення змінних

Введемо зараз сферичні координати відповідно до сферичної симетрії проблеми. Покладемо¹

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta.$$

Виразивши похідні по сферичних координатах через похідні по декартових координатах, матимемо

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial r} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial r}, \text{ або } r \frac{\partial}{\partial r} = x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z}, \quad (13.7)$$

і для оператора m_z в сферичних координатах згідно з (5.44)

$$m_z = -ih \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Запишемо тепер вираз

$$\begin{aligned} m^2 &= m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = -h^2 \left[y^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} - y \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial y} \right) - \right. \\ &\quad \left. - z \frac{\partial}{\partial y} \left(y \frac{\partial}{\partial z} \right) + \dots \right] = -h^2 \left[(y^2 + z^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - 2x \frac{\partial}{\partial x} \dots \right], \end{aligned} \quad (13.8)$$

де невиписані члени одержуються з виписаних шляхом циклічної перестановки. Користуючись тотожністю

$$\left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 = x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots + x \frac{\partial}{\partial x} + \dots + 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z},$$

або

$$x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots + 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} = \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 - r \frac{\partial}{\partial r},$$

ми можемо (13.8) переписати у вигляді

$$m^2 = -h^2 \left(r^2 \Delta - r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2r \frac{\partial}{\partial r} \right). \quad (13.9)$$

¹ Треба прийняти до уваги, що $\frac{\partial x_i}{\partial r} = \frac{x_i}{r}$

Звідси маємо вираз для оператора Лапласа:

$$\Delta = -\frac{1}{h^2} \frac{m^2}{r^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}. \quad (13.10)$$

Порівнюючи останній вираз із відомим виразом оператора Лапласа у сферичних координатах —

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\},$$

одержуємо остаточно

$$m^2 = -h^2 \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (13.11)$$

Рівняння

$$-\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} = \alpha f,$$

як можна показати, має розв'язки, скінченні у всьому просторі незалежних змінних, лише тоді, коли параметр $\alpha = l(l+1)$, де l є цілим числом ($l = 0, 1, 2, \dots$). Відповідні розв'язки є так звані сферичні функції $f = Y_l$, а число l визначає порядок сферичної функції. Звідси випливає, що власні функції оператора m^2 відповідають власним значенням

$$\lambda = h^2 l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \dots). \quad (13.12)$$

Записуючи вираз оператора Гамільтона у сферичних координатах, маємо, що спільні власні функції операторів H та m^2 задовольняють рівняння

$$H\psi = -\frac{h^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \psi \right] + U(r) \psi = E\psi. \quad (13.13)$$

$$m^2 \psi = -h^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] = h^2 l(l+1) \psi. \quad (13.14)$$

Досягнуте розділення змінних дозволяє нам шукати розв'язки рівнянь у вигляді добутку двох функцій, одна з яких залежить лише від r , а друга є сферичною функцією порядку l (яка залежить від ϑ та φ).

Повна функція стаціонарного стану, що задовольняє хвильовому рівнянню, буде тоді мати вигляд

$$\psi = R(r) Y_l(\vartheta, \varphi) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \quad (13.15)$$

де радіальна функція $R(r)$ задовольняє рівнянню

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] R = 0. \quad (13.16)$$

Як вже було проілюстровано в задачі про гармонічний осцилятор, знання інтегралів руху дозволило здійснити розділення змінних та відповідно спростити математичну задачу.

Сферичні функції $Y_l(\vartheta, \varphi)$ є також власними функціями оператора m_z (як і повинно бути, оскільки m_z комутує з m^2), бо

$$Y_l(\vartheta, \varphi) = P_l^m (\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (m = 0, \pm 1, \dots) \quad (13.17)$$

(порівн. з (5.45)), де $P_l^m(x)$ є так звані приєднані поліноми Лежандра¹.

$$\begin{aligned} P_l^m(x) &= (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \frac{(x^2 - 1)^l}{2^l l!} = \\ &= (-1)^m \frac{(l + m)!}{(l - m)!} (1 - x^2)^{-\frac{m}{2}} \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} \frac{(x^2 - 1)^l}{2^l l!}, \end{aligned} \quad (13.18)$$

визначені як для додатних, так і для від'ємних m :

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l - m)!}{(l + m)!} P_l^m(x). \quad (13.19)$$

Числа m та l зв'язані певними співвідношеннями. Дійсно, з того, що ψ є спільною власною функцією операторів m_z та m^2 , випливає

$$h^2 l(l+1) = \int \bar{\psi} (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) \psi d\tau = h^2 m^2 + \int \bar{\psi} (m_x^2 + m_y^2) \psi d\tau \geq h^2 m^2,$$

або

$$m^2 \leq l(l+1) < \left(l + \frac{1}{2}\right)^2,$$

звідки

$$|m| < l + \frac{1}{2},$$

або, оскільки m та l цілі числа,

$$|m| \leq l \quad (13.20)$$

Це саме випливає формально з виразу (13.18), з якого видно, що при $|m| > l$ праві частини обертаються в нуль і розв'язку, скінченного усьому просторі, не існує. Таким чином, при заданому l число m може приймати $2l + 1$ значення:

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l. \quad (13.21)$$

Приєднані поліноми Лежандра задовольняють рекурентним співвідношенням, які є корисними у обчисленнях (див. додаток № 4):

$$(2l + 1) x P_l^m(x) = (l - m + 1) P_{l+1}^m(x) + (l + m) P_{l-1}^m(x).$$

¹Звичайні поліноми Лежандра можна визначити формулою

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$$

Теорія сферичних функцій подана у додатку №4

Функції $P_l^m(x)$ утворюють замкнену систему власних функцій самоспряженого оператора, що стоїть у лівій частині такого рівняння:

$$-\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{df}{dx} \right] + \frac{m^2}{1-x^2} f = l(l+1)f;$$

тому вони взаємно ортогональні, тобто

$$\int_{-1}^{+1} P_l^m(x) P_{l'}^m(x) dx = 0, \text{ коли } l \neq l', \quad (13.22)$$

їх можна також нормувати. Якщо покласти $\tilde{P}_l^m = C_{lm} P_l^m$ і сформулювати умову нормування та ортогональності

$$\int_{-1}^{+1} \tilde{P}_l^m \tilde{P}_{l'}^m dx = 2\delta_{ll'},$$

то матимемо

$$C_{lm} = \sqrt{2l+1} \cdot \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}.$$

Асимптотичний аналіз рівняння для радіальних функцій

Рівняння (13.16):

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{h^2} [-U(r) + E] R = 0$$

є основним рівнянням, розв'язування якого приводить до встановлення енергетичного спектра системи та точного вигляду повних функцій стаціонарних станів. При заданій функції $U(r)$ задача, очевидно, полягає в точній або, якщо це неможливо, наближений побудові розв'язку. Навіть тоді, коли функція $U(r)$ є заданою, побудові точного розв'язку передує аналіз асимптотичної поведінки розв'язку. Цей аналіз майже завжди є необхідним для формулування граничної умови при розшуках точного розв'язку (див. наступний параграф).

В загальному випадку, без конкретизації функції $U(r)$, асимптотичний аналіз дає змогу дійти до якісних висновків, якщо відома асимптотична поведінка $U(r)$.

Маючи зараз на увазі атоми з одним оптичним електроном, ми можемо подати асимптотику потенціальної енергії цього електрона у полі ядра та всіх внутрішніх електронів у такому вигляді:

$$\begin{aligned} U(r) &= -\frac{Z^* e^2}{r} + \frac{K}{r^2} + \dots \text{при } r \rightarrow \infty, \\ U(r) &= -\frac{Ze^2}{r} + f(r) \text{ при } r \rightarrow 0, \end{aligned} \quad (13.23)$$

де $f(r)$ — функція скінченна при $r = 0$, Ze — заряд ядра, а Z^*e — ефективний заряд, рівний алгебраїчній сумі зарядів ядра та всіх внутрішніх електронів. K є стала.

Для випадку великих $r(r \rightarrow \infty)$ візьмемо асимптотичну форму розв'язку у вигляді

$$R = r^\beta e^{\alpha r} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n r^{-n} \right). \quad (13.24)$$

Підставляючи цей вираз у рівняння, після скорочення на множник $r^\beta e^{\alpha r}$ ми одержимо, прирівнюючи нуль коефіцієнти при відповідних степенях r , систему рівнянь

$$\begin{aligned} \alpha^2 + \frac{2m}{\hbar^2} E &= 0, \\ 2(\beta+1)\alpha + \frac{2m}{\hbar^2} Z^* e^2 &= 0 \end{aligned} \quad (13.25)$$

та відповідні рівняння для визначення коефіцієнтів C_n . Визначаючи явно лише параметри α та β , матимемо

$$\begin{aligned} \alpha &= \pm \sqrt{-2mE/\hbar^2}, \\ \beta &= -1 + Z^* e^2 \alpha / 2E. \end{aligned} \quad (13.26)$$

Позначивши тепер значення α при додатному знаку перед коренем через α_1 , можемо записати асимптотичну форму розв'язку з точністю до головних членів у вигляді

$$R = \frac{1}{r} \left[C_1 e^{\alpha_1 \left(r + \frac{Z^* e^2}{2E} \ln r \right)} + C_2 e^{-\alpha_1 \left(r + \frac{Z^* e^2}{2E} \ln r \right)} \right]. \quad (13.27)$$

Поведінка знайденого розв'язку залежить від того, додатне чи від'ємне E . Дійсно, коли $E > 0$, то α — уявне число, $\alpha_1 = i\sqrt{2mE/\hbar^2}$ і при $r \rightarrow \infty$ $R(r)$ прямуватиме до нуля, як $\frac{1}{r}$. При цьому, однак, інтеграл $\int_a^\infty r^2 |R(r)|^2 dr$ розбігається (α — скінченне число). Коли ж $E < 0$, α_1 — дійсне, і якщо $C_1 \neq 0$ то при $r \rightarrow \infty R(r) \rightarrow \infty$, а коли $C_1 = 0$, то $R(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$ та відповідний інтеграл нормування збігається. При малих r будемо шукати асимптотичну форму розв'язку у вигляді

$$R(r) = r^\gamma \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n r^n \right). \quad (13.28)$$

Підстановка цього виразу в рівняння приводить до співвідношення

$$\gamma(\gamma+1) = l(l+1), \quad (13.29)$$

звідки маємо, що $\gamma = l$, або $\gamma = -l-1$, і загальний розв'язок, з точністю до головних членів, набуває вигляду

$$R(r) = C' r^l (1 + \dots) + C'' r^{-l-1} (1 + \dots). \quad (13.30)$$

Ми бачимо тут, що для скінченності розв'язку при $r = 0$ треба покласти $C'' = 0$. Отже, при $E > 0$ досить взяти розв'язок, скінчений в нулі, бо всі розв'язки в цьому випадку обертаються в нуль при $r \rightarrow \infty$. Таким чином, при $E > 0$ мавмо суцільний спектр оператора H^1 . При $E < 0$ справа виглядає так. Оскільки ми повинні розглядати розв'язок, скінчений в нулі, то відношення $C_1 : C_2$ у (13.27) буде цілком певною функцією параметрів рівняння для радіальних функцій, тобто

$$\frac{C_1}{C_2} = F(E, l). \quad (13.31)$$

Лише тоді, коли це відношення дорівнює нулеві, як це видно з попереднього, ми будемо мати розв'язок, скінчений в усьому просторі. Отже, корені рівняння

$$F(E, l) = 0 \quad (13.32)$$

визначатимуть власні значення енергії $E_{nl}(n = 1, \dots)$ дискретного спектра. Підводячи підсумки, бачимо, що спектр оператора Гамільтона буде складатись із дискретної частини (для $E < 0$) E_{nl} та суцільного проміжку $0 \leq E < \infty$. Відповідні радіальні функції будемо позначати $R_{nl}(r)$ та $R_{El}(r)$.

Тепер ми можемо записати повну хвильову функцію стаціонарного стану електрона, що рухається в полі з центральною симетрією:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{nl} t\right), \quad E < 0, \quad (13.33)$$

$$\psi_{Elm} = R_{El}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right), \quad E > 0, \quad (13.34)$$

причому радіальні функції вважаються нормованими так, що $\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$ для дискретного спектра ($E < 0$) та

$$\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \int_0^\infty \left| \int_E^{E+\Delta E} R_{El}(r) dE \right|^2 r^2 dr = 1$$

для суцільного спектра ($E > 0$). Сферичні функції $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ теж вважаються у відповідний спосіб нормованими, а саме:

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \tilde{P}_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (13.35)$$

так, що

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1.$$

¹ Можна показати, що в нашому випадку (притягання, $U(r) < 0$) значення $E = 0$ теж належить до суцільного спектра і спектр простягається від 0 до ∞ . Див. А.В.Фок, Начала квантової механіки, Кубуч, Л. (1932), гл. IV, §7.

У стані, що описується функціями (13.33) або (13.34), величини H , m^2 та m_z мають певні значення. H має значення E_{nl} або E , m^2 , відповідно, $h^2l(l+1)$, та $m_z = hm$. Тому ми характеризували стан трьома квантовими числами n, l, m або E, l, m де n нумерує значення енергії в дискретному спектрі при фіксованому l , а E — непереривний параметр. Кvantове число n називають головним квантовим числом і визначають так:

$$n = n_r + l + 1, \quad (13.36)$$

де n_r — число нулів відповідної радіальної функції $R_{nl}(r)$ — так зване радіальне квантове число. Число l називають азимутальним квантовим числом (або орбітальним $l = 0, 1, \dots, n-1$). Для дискретного спектра радіальна власна функція однозначно характеризується числом нулів.

Оскільки при центральній симетрії жодний напрямок не є виділеним, то енергія не повинна залежати від квантового числа m , що характеризує значення проекції моменту імпульсу на вісь $z(m_z)$. Як ми бачили, саме це і має місце внаслідок того, що в рівняння для радіальних функцій параметр m не входить. Але коли центральна симетрія поля порушується, наприклад при накладанні зовнішнього магнітного поля вздовж осі Oz , то рівні енергії починають залежати від квантового числа m . Докладно це питання ми розглянемо далі, а зараз, лише зазначимо, що в зв'язку з цією обставиною квантове число m називають магнітним. При наявності центральної симетрії потенціальної енергії стан електрона є виродженим. Кожному рівню енергії E_{nl} відповідає $2l+1$ різних власних функцій оператора енергії, відповідно до всіх можливих значень квантового числа m при фіксованому l ($m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$).

Терми (рівні енергії), що мають те саме n , але різні l , у спектроскопії розрізняють за допомогою літер s, p, d, \dots

$$\begin{array}{lll} n = 1 & l = 0 & 1s \\ n = 2 & l = 0 & 2s \\ n = 2 & l = 1 & 2p \\ n = 3 & l = 0 & 3s \\ n = 3 & l = 1 & 3p \\ n = 3 & l = 2 & 3d \\ \dots & \dots & \dots \end{array}$$

Парність стану

Питання про властивості розв'язків рівняння Шредінгера при симетрії гамільтоніана відносно інверсії координат ми розглядали в §5 (для простоти розглядався одномірний випадок).

Для симетричної відносно інверсії координат потенціальної функції власні функції оператора H можуть бути або парні або непарні. Кажуть, що ці функції володіють певною парністю. Для випадку виродження (кратні власні значення) цей висновок не має сили, але можна показати, що відповідні лінійні комбінації, якими завжди можна заступити первіні розв'язки, будуть володіти певною парністю. Дійсно, функцію, що не має певної парності, можна завжди записати у вигляді

$$\psi(x) = \psi_+(x) + \psi_-(x),$$

де $\psi_+(x) = \frac{1}{2}(\psi(x) + \psi(-x))$ — парна функція, а $\psi_-(x) = \frac{1}{2}(\psi(x) - \psi(-x))$ — непарна. ψ_+ та ψ_- є, очевидно, теж розв'язками відповідного рівняння Шредінгера.

В нашому випадку центрального симетричного поля потенціальна функція залежить від $|\vec{r}|$. Перетворення інверсії відносно початку координат зводиться до заміни x на $-x$, y на $-y$, z на $-z$, або, при незмінному $|\vec{r}|$, це відповідає заміні ϑ на $\pi - \vartheta$ та φ на $\varphi + \pi$. Ми бачимо, що при цьому перетворенні радіальна функція залишається незмінною. Змінюватися може лише $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$. Таким чином, парність повного розв'язку співпадає з парністю $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$. Функція $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ є добутком двох функцій, одна з яких залежить від φ , а друга від $\cos\vartheta$ (13.17). Парність множника, залежного від φ , дорівнює $|m|$, парність же множника, залежного від $\cos\vartheta$, визначається величиною $l - |m|$, отже, парність всієї функції визначатиметься парністю числа l .

§ 14. Атом водню (електрон у кулонівському полі)¹

Задача про атом водню є задачею про рух двох частинок — електрона та ядра, між якими діє сила притягання, залежна від віддалі між ними.

Як буде показано у розділі X, при розгляді квантової механіки системи частинок, у випадку, коли потенціальна енергія залежить лише від відносних координат, ми можемо замінити рівняння Шредінгера двома рівняннями, одне з яких описує рух центра інерції системи, а друге описує відносний рух частинок. У нашому випадку це друге рівняння співпадає з рівнянням для руху одної частинки (електрона) з масою $\mu = \frac{Mm}{M+m}$ (де M — маса ядра, а m — дійсна маса електрона), у зовнішньому полі $U(r)$. Отже, з точки зору визначення рівнів енергії, що відповідають відносному руху, задача про атом водню є задачею про рух електрона у полі «нерухомого» ядра при масі електрона, рівній приведений масі μ^2 .

Як вже згадувалося вище, рух електрона у полі нерухомого ядра є частинним випадком загальної задачі про електрон у полі з центральною симетрією. Знаючи явний вигляд потенціальної енергії взаємодії

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

ми можемо поставити питання про розв'язування рівняння для радіальних функцій та знаходження енергетичного спектра. Знання власних значень оператора енергії та його власних функцій дасть нам теорію атома водню та водневоподібних систем, таких як іон гелію, подвійний іон літію і т. д. Рівняння для радіальних функцій у нашому випадку має вигляд

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) R = 0, \quad (14.1)$$

або, в атомних одиницях,

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(\frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2\varepsilon \right) R = 0, \quad (14.2)$$

¹Див. перші, вказані раніше роботи Шредінгера, та L. Pauling, Proc. Roy. Soc. 114, 181 (1927).

²Див. §40

де за одиниці міри прийнято величини h , e та m .¹ Перепишемо останнє рівняння, виконуючи підстановку

$$R = r^{-\frac{1}{2}}y : \quad (14.3)$$

$$\frac{d^2y}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dy}{dr} + \left(\frac{2}{r} - \frac{s^2}{4r^2} + 2\varepsilon \right) y = 0, \quad (14.4)$$

де $s = 2l + 1$, і будемо розв'язувати його в загальному випадку, використовуючи лише умову $s \geq 0$, що не обмежує загальності, оскільки в рівняння входить s^2 .

Будемо далі розглядати окремо випадки непереривного та дискретного спектрів власних значень та почнемо з останнього. Дискретному спектру відповідає умова $\varepsilon < 0$, а тому для розгляду його покладемо

$$x = r\sqrt{-8\varepsilon} \text{ та } \lambda = 1/\sqrt{-2\varepsilon}; \quad (14.5)$$

нова змінна x та новий параметр λ є в цьому випадку дійсними. Величину λ будемо вважати додатною, а обсяг зміни x — від 0 до ∞ . При цьому (14.4) набуває форми

$$-\frac{d}{dx} \left(x \frac{dy}{dx} \right) + \left(\frac{x}{4} + \frac{s^2}{4x} \right) y = \lambda y. \quad (14.6)$$

Аналіз асимптотичної поведінки розв'язку цього рівняння цілком подібний до проведеного у загальному випадку центральносиметричного поля, приводить до такої форми шуканого розв'язку:

$$y = x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q(x), \quad (14.7)$$

де невідома функція $Q(x)$ є скінченою при $x = 0$ та має порядок $x^{\lambda - \frac{s+1}{2}}$ при $x \rightarrow \infty$. Підстановка (14.7) в рівняння (14.6) приводить до рівняння для функції $Q(x)$

$$x \frac{d^2Q}{dx^2} + (s+1-x) \frac{dQ}{dx} + \left(\lambda - \frac{s+1}{2} \right) Q = 0. \quad (14.8)$$

Будемо розв'язувати це рівняння за допомогою рядів і запишемо:

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n. \quad (14.9)$$

¹ Вибираючи за одиниці міри величини h , e , m , маємо для одиниці довжини величину

$$a = \frac{h^2}{me^2}$$

Одиниця енергії дорівнює $E_a = me^4/h^2 = e^2/a$, одиниця швидкості при цьому виходить

$$v_a = e^2/h^2 = c/137,$$

де c швидкість світла. В рівнянні (14.2) віддаль електрона від ядра вимірюна в атомних одиницях, тобто через r позначене r , вимірюне в сантиметрах, поділене на a , та введене $\varepsilon = E/E_a$.

Підставивши цей вираз у (14.8), виконуючи відповідні диференціювання та прирівнюючи коефіцієнти при різних степенях змінної x , наприклад при x^{n-1} , до нуля, одержимо

$$n(n+s)a_n = \left(n + \frac{s-1}{2} - \lambda \right) a_{n-1}. \quad (14.10)$$

Одержані співвідношення між коефіцієнтами ряду дозволяють поступово визначати всі члени ряду через довільний коефіцієнт a_0 . Так, поклавши $n = 1$, маємо

$$a_1 = \frac{\frac{s+1}{2} - \lambda}{1(s+1)} a_0,$$

а для $n = 2$, в свою чергу,

$$a_2 = \frac{\frac{s+1}{2} - \lambda + 1}{2(s+2)} a_1 = \frac{\left(\frac{s+1}{2} - \lambda\right) \left(\frac{s+1}{2} - \lambda + 1\right)}{1 \cdot 2(s+1)(s+2)} a_0.$$

Продовжуючи визначення коефіцієнтів, легко бачимо, що наш ряд співпадає з рядом для виродженої гіпергеометричної функції¹

$$F(\alpha, \gamma, x) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \frac{x}{1} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{x^2}{1 \cdot 2} + \dots,$$

при $\alpha = \frac{s+1}{2} - \lambda$ та $\gamma = s+1$, отже,

$$Q = a_0 F\left(\frac{s+1}{2} - \lambda, s+1; x\right). \quad (14.11)$$

Границні умови для функції $Q(x)$ вимагають, щоб ряд, який її reprезентує, не простягався безмежно, а обривався так, що $Q(x)$ повинна бути поліномом. Дійсно, відношення двох сусідніх членів ряду

$$\frac{a_n x^n}{a_{n-1} x^{n-1}} = \frac{n + \frac{s-1}{2} - \lambda}{n(n+s)} x \quad (14.12)$$

при кожному фіксованому x прямує до нуля, коли $n \rightarrow \infty$, тобто відповідний безмежний ряд є збіжним, але з цієї ж формулі видно, що всі члени ряду,

¹Так званий гіпергеометричний ряд визначається формулою

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = 1 + \frac{\alpha\beta}{1!\gamma} z + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{2!\gamma(\gamma+1)} z^2 + \dots + \\ + \frac{\alpha(\alpha+1) \dots (\alpha+n-1) \beta(\beta+1) \dots (\beta+n-1)}{n! \gamma(\gamma+1) \dots (\gamma+n-1)} z^n + \dots$$

а вироджений гіпергеометричний ряд:

$$F(\alpha, \gamma, z) = \lim_{\beta \rightarrow \infty} F\left(\alpha, \beta, \gamma; \frac{z}{\beta}\right).$$

Про гіпергеометричні функції див. Е. Т. У и т т е к е р и Г. Н. В а т с о н, Курс сучасного аналіза, ч. 2, гл. 14, ГТТИ (1934). В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. 3, гл. 5, § 101, ГТТИ, М. (1956).

починаючи з деякого, будуть одного знаку і тому сума його при $x \rightarrow \infty$ буде зростати швидше будь-якого скінченного степеня x , що суперечить граничній умові.

Таким чином, необхідно, щоб ряд обривався, і $Q(x)$ буде поліномом, якщо параметр λ визначити рівнянням:

$$\lambda = \frac{s+1}{2} + p, \quad (14.13)$$

де p приймає значення $0, 1, 2, \dots$. При цих умовах, при відмінному від нуля коефіцієнті a_p , всі коефіцієнти, починаючи з a_{p+1} , будуть тотожнью рівні нулеві. Знайдені поліноми $Q_p(x)$ дають єдиний розв'язок, що задовольняє усім вимогам:

$$Q_p(x) = a_0 F(-p, s+1; x). \quad (14.14)$$

Постійну a_0 вибирають звичайно такою:

$$a_0 = \Gamma(s+p+1)/\Gamma(s+1), \quad (14.15)$$

де $\Gamma(\nu)$ — відома гама-функція¹, тоді Q_p буде поліномом не тільки відносно змінної x , але й відносно параметра s :

$$\begin{aligned} Q_p^s(x) &= \frac{\Gamma(s+p+1)}{\Gamma(s+1)} F(-p, s+1, x) = (-1)^p \{x^p - \\ &- \frac{p}{1} (s+p) x^{p-1} + \dots + (-1)^p (s+p) \dots (s+1)\}. \end{aligned} \quad (14.16)$$

Q_p^s називаються узагальненими поліномами Чебишева—Лагерра (звичайними поліномами Чебишева—Лагерра називають Q_p^0).

Можна показати, що поліноми Q_p^s мають диференціальне представлення

$$Q_p^s(x) = \frac{e^x}{x^s} \frac{d^p}{dx^p} e^{-x} x^{s+p}, \quad (14.17)$$

за допомогою якого можна вивести корисні рекурентні співвідношення²

$$(2p+s+1) Q_p^s(x) = Q_{p+1}^s(x) + p(p+s) Q_{p-1}^s(x). \quad (14.18)$$

Рівні енергії та радіальні функції дискретного спектра водню

Згадуючи (14.13) і використовуючи рівність $s = 2l + 1$, ми можемо записати:

$$\lambda = p + l + 1 = n, \quad (14.19)$$

¹Інтегральне представлення гама-функції має такий вигляд: $\Gamma(\nu) = \int_0^\infty e^{-t} t^{\nu-1} dt$. При цілому додатному ν , $\Gamma(\nu) = (\nu-1)!$ Про теорію гама-функцій див. Е. Т. У и т е к е р и Г. Н. В а т с о н, loc. cit., гл. 12; А. М. М а р к у ш е в и ч, Теория аналитических функций, Гостехиздат (1950), гл. 7, §4. В. И. С м и р н о в, Курс высшей математики, т.3, ч.2, гл. III, §70-74.

²Виведення цих співвідношень та деяких інших корисних співвідношень для поліномів Чебишева—Лагерра дано у додатку №5.

де n — ціле додатне число. Число p як степінь полінома, за визначенням, дорівнює радіальному квантовому числу n_r . Звідси випливає, що число n є головне квантове число. Далі, згідно з (14.5),

$$\varepsilon_n = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (14.20)$$

і, у звичайних одиницях,

$$E_n = -\frac{2\pi hR}{n^2}, \quad (14.21)$$

де $R = me^4/4\pi h^3$ — константа Рідберга для водню (при врахуванні руху ядра у всіх виразах під m треба розуміти не масу електрона, а приведену масу системи електрон — протон: $\frac{mM}{m+M}$).

Тепер, за правилом частот Бора, ми можемо записати узагальнену формулу Бальмера

$$\nu_{nk} = \frac{\omega_{nk}}{2\pi} = R \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (14.22)$$

що описує серіальні закони водневих спектрів.

Для знаходження виразу для радіальних функцій треба проробити в оберненому порядку всі підстановки над функціями та аргументами, введені нами під час розв'язування рівняння. Матимемо

$$x = 2r/n$$

та

$$R_{nl}(r) = C_n \left(\frac{2r}{n} \right)^l e^{-\frac{r}{n}} \tilde{Q}_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{n} \right), \quad (14.23)$$

де r — віддаль до ядра, вимірюна в атомних одиницях, \tilde{Q}_p^s — нормований поліном Чебишева—Лагерра

$$\tilde{Q}_p^s = \frac{1}{\sqrt{p!\Gamma(s+p+1)}} Q_p^s, \quad (14.24)$$

а постійна C_n визначається з умови нормування

$$\int_0^\infty r^2 [R_{nl}(r)]^2 dr = 1$$

і дорівнює $C_n = \frac{2}{n^2}$. Таким чином, нормовані радіальні функції можна записати формулою:

$$R_{nl}(r) = \frac{2}{n^2} \left(\frac{2r}{n} \right)^l e^{-\frac{r}{n}} \tilde{Q}_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{n} \right) \quad (14.25)$$

Ці функції $R_{nl}(r)$ як нормовані власні функції оператора Гамільтона утворюють ортонормовану систему, але ця система не буде повною (замкненою), бо оператор Гамільтона має не тільки дискретний спектр власних значень,

а її відповідну непереривну частину¹. Легко записати декілька перших радіальних функцій $R_{nl}(r)$:

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2e^{-r}, \\ R_{20}(r) &= \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-\frac{r}{2}}\left(1 - \frac{r}{2}\right), \\ R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{24}}re^{-\frac{r}{2}}. \end{aligned} \quad (14.26)$$

Ці функції записані в атомних одиницях; замінивши в них r на r/a , можна їх переписати в звичайних одиницях.

Радіальні функції суцільного спектра²

Для випадку непереривного спектра власних значень параметр ε у рівнянні (14.4) буде додатним, і коли, аналогічно попередньому, ввести нову змінну $x' = r\sqrt{8\varepsilon}$ та параметр $\lambda' = 1/\sqrt{2\varepsilon}$, то ці величини будуть дійсними. Рівняння, аналогічне (14.6), матиме вигляд

$$-\frac{d}{dx'}\left(x'\frac{dy}{dx'}\right) + \left(-\frac{x'}{4} + \frac{s^2}{4x'}\right)y = \lambda'y. \quad (14.27)$$

Воно одержується з (14.6) за допомогою підстановки $x = ix'$, $\lambda = i\lambda'$. У зв'язку з цим ми можемо твердити, що розв'язок, який задовольняє умові скінченності при $x = 0$, має вигляд

$$y = e^{-\frac{ix'}{2}}x'^{\frac{s}{2}}Q(x'), \quad (14.28)$$

де Q задовольняє рівнянню:

$$x'\frac{d^2Q}{dx'^2} + (s+1-ix')\frac{dQ}{dx'} + \left[\lambda' - \frac{i}{2}(s+1)\right]Q = 0. \quad (14.29)$$

Поділивши всі члени рівняння на i , одержуємо

$$ix'\frac{d^2Q}{d(ix')^2} + (s+1-ix')\frac{dQ}{d(ix')} + \left[-i\lambda' - \frac{s+1}{2}\right]Q = 0. \quad (14.30)$$

Згадуючи, що розв'язком рівняння (14.8) була функція (14.11), приходимо до висновку, що зараз Q визначається рядом

$$Q = aF\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda', s+1, ix'\right). \quad (14.31)$$

¹Зауважимо, що розв'язки (14.7) $y_p^s = C_p x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_p^s(x)$ як власні функції самоспряженого оператора з невиродженим дискретним спектром утворюють замкнену систему.

²Див. В. А. Фок, Начала квантової механіки, В. И. Смирнов, Курс высшей математики, ГИТТЛ, М. (1956), т. 3, ч. 2, § 116; E. Schrödinger, Ann. d. Phys., **79**, 361 (1926); E. Fues. Ann. d. Phys., 80, 367 (1926); **81**, 281 (1926); A. Sommerfeld, G. Scheer. Ann. der Phys. 4, 409 (1930).

Знайдемо, однак, розв'язок іншим методом, користь якого визначається можливістю знаходження асимптотичної форми Q при великих x' . Застосуємо інтегральне перетворення Лапласа¹:

$$Q = \int e^{ix'z} f(z) dz, \quad (14.32)$$

де інтеграл береться по певному контуру в комплексній площині, та підставимо цей вираз для Q у (14.29). Виконуючи диференціювання під знаком інтеграла, матимемо

$$x' \int e^{ix'z} (-z^2 + z) f(z) dz + \int e^{ix'z} \left[\lambda' + \frac{i}{2} (s+1)(2z-1) \right] f(z) dz = 0. \quad (14.33)$$

Перетворимо перший член цього виразу інтегруванням по частинах, зашипемо:

$$\begin{aligned} \int z(1-z) f(z) d(-ie^{ix'z}) &= -ie^{ix'z} z(1-z) f(z) |_a^b + \\ &+ i \int e^{ix'z} \frac{d}{dz} [z(1-z) f(z)] dz \end{aligned}$$

і будемо вважати, що контур інтегрування обраний так, що подвійна підстановка в межах (a, b) обертається в нуль:

$$e^{ix'z} z(1-z) f(z) |_a^b = 0. \quad (14.34)$$

Тоді одержимо

$$i \int e^{ix'z} \left\{ z(1-z) \frac{df}{dz} - \frac{s-1}{2} (1-2z) f(z) - i\lambda' f(z) \right\} dz = 0.$$

Невідому функцію $f(z)$ можна визначити з умови рівності нулеві виразу у фігурних дужках під інтегралом:

$$\frac{1}{f(z)} \frac{df}{dz} = \frac{s-1}{2} \frac{1-2z}{z(1-z)} + \frac{i\lambda'}{z(1-z)}. \quad (14.35)$$

Розв'язуючи останнє рівняння, одержимо

$$f(z) = cz^{\frac{s-1}{2} + i\lambda'} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} \quad (14.36)$$

і приходимо до виразу для Q

$$Q = c \int e^{ix'z} z^{\frac{s-1}{2} + i\lambda'} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} dz. \quad (14.37)$$

¹ Див. И. Седдон, Преобразования Фурье, ИЛ, М., (1955), гл. I, § 4; В. И. Смирнов, Курс высшей математики, гл. V, § 107; А. М. Эфрос и А. М. Данилевский, Операционное исчисление и контурные интегралы, М. (1937)

При цьому контур, інтегрування визначається умовою (14.34), яка при підстановці (14.36) обертається в таку:

$$e^{ix'z} z^{\frac{s+1}{2} + i\lambda'} (1-z)^{\frac{s+1}{2} - i\lambda'} \Big|_a^b = 0. \quad (14.38)$$

Для того щоб розв'язок був скінчений при $x = 0$ та виконувалась умова (14.38), треба за контур інтегрування взяти відрізок дійсної осі $(0, 1)$, оскільки $s+1 > 0$ (бо $s \geq 0$), і остаточний розв'язок маємо в такому вигляді:

$$Q = c \int_0^1 e^{ix'z} z^{\frac{s-1}{2} + i\lambda'} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} dz. \quad (14.39)$$

Легко довести, що одержаний вираз збігається з рядом (14.31). Дійсно, розкладаючи в ряд експоненту під знаком інтеграла у (14.39) та інтегруючи почленно, матимемо

$$Q = c \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(ix')^k}{k!} \int_0^1 z^{\frac{s-1}{2} + k + i\lambda'} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} dz.$$

Користуючись виразом першого інтеграла Ейлера¹

$$B(p, q) = \int_0^1 z^{p-1} (1-z)^{q-1} dz = \frac{\Gamma(p) \Gamma(q)}{\Gamma(p+q)},$$

одержжуємо

$$Q = c \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(ix')^k}{k!} \frac{\Gamma(\frac{s+1}{2} + k + i\lambda') \Gamma(\frac{s+1}{2} - i\lambda')}{\Gamma(s+k+1)}.$$

Помножаючи у знайденому виразі для Q чисельник та знаменник на $\Gamma(s+1)$, а потім на $\Gamma(\frac{s+1}{2} + i\lambda')$, одержимо

$$Q = c \frac{\Gamma(\frac{s+1}{2} + i\lambda') \Gamma(\frac{s+1}{2} - i\lambda')}{\Gamma(s+1)} F\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda', s+1, ix'\right). \quad (14.40)$$

Цей вираз збігається з рядом (14.31), причому

$$a = c \cdot \frac{\Gamma(\frac{s+1}{2} + i\lambda') \Gamma(\frac{s+1}{2} - i\lambda')}{\Gamma(s+1)}.$$

Порівняння виразів (14.39) та (14.40) приводить нас до інтегрального представлення виродженої гіпергеометричної функції

$$\begin{aligned} F\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda', s+1, ix'\right) &= \\ &= \frac{\Gamma(s+1)}{\Gamma(\frac{s+1}{2} + i\lambda') \Gamma(\frac{s+1}{2} - i\lambda')} \int_0^1 e^{ix'z} z^{\frac{s-1}{2} + i\lambda'} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} dz. \end{aligned} \quad (14.41)$$

¹Див., наприклад, Е. Т. Уйттекер и Г. Н. Ватсон, Курс современного анализа, гл. 12, § 4; В. И. Смирнов, Курс высшей математики, гл. 3, § 72.

Якщо провести в інтегралі цієї формулі заміну змінних

$$z = 1 - u,$$

то одержимо співвідношення

$$F\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda', s+1, ix'\right) = e^{ix'} F\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda', s+1, -ix'\right) \quad (14.42)$$

з якого випливає, що функція y з (14.28) буде дійсною, коли константа a у (14.31) буде дійсною.

Асимптотичний вираз для радіальних функцій при великих значеннях аргумента

Замінимо шлях інтегрування у формулі (14.39) на ламану лінію (рис. 13).

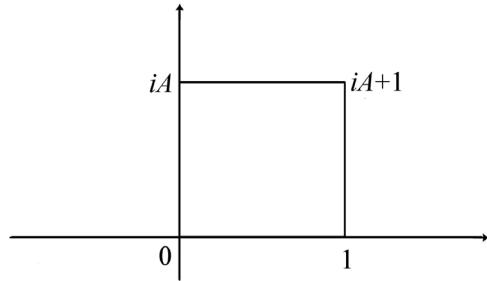


Рис. 13.

Таке перетворення шляху інтегрування залишає значення інтеграла незмінним, оскільки в області між новим і старим контурами підінтегральна функція голоморфна.

Розглянемо тепер граничний перехід $A \rightarrow \infty$, причому інтеграл на частині контура $(iA, iA + 1)$ прямує до нуля завдяки присутності множника $e^{-x'A}$ ($A > 0$) у підінтегральній функції. В границі маємо

$$Q = \int_0^1 e^{ix'z} f(z) dz = \int_0^{i\infty} e^{ix'z} f(z) dz + \int_{1+i\infty}^1 e^{ix'z} f(z) dz,$$

де $f(z)$ — відома функція (14.36).

Виконуючи у першому інтегралі заміну $z = \xi e^{\frac{i\pi}{2}}$, а у другому $1-z = \xi e^{-\frac{i\pi}{2}}$, одержимо

$$\begin{aligned} Q &= ce^{i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda'} \int_0^\infty e^{-x'\xi} \xi^{\frac{s-1}{2} + i\lambda'} (1 - i\xi)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} d\xi + \\ &+ e^{ix'} ce^{-i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda'} \int_0^\infty e^{-x'\xi} \xi^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} (1 + i\xi)^{\frac{s-1}{2} + i\lambda'} d\xi \end{aligned}$$

і, нарешті, вводячи нову змінну $t = \xi/x'$, матимемо

$$Q = ce^{i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda'} \frac{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda'\right)}{(x')^{\frac{s+1}{2} + i\lambda'}} J + e^{ix'} ce^{-i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda'} \frac{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda'\right)}{(x')^{\frac{s+1}{2} - i\lambda'}} \bar{J}, \quad (14.43)$$

де J та \bar{J} комплексно спряжені:

$$J = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda'\right)} \int_0^\infty e^{-t} t^{\frac{s-1}{2} + i\lambda'} \left(1 - \frac{it}{x'}\right)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} dt. \quad (14.44)$$

Розкладемо тепер підінтегральну функцію по степенях $\left(\frac{it}{x'}\right)$ та проінтегруємо ряд почленно. Оскільки ряд для $\left(1 - \frac{it}{x'}\right)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'}$ збігається при умові $\left|\frac{t}{x'}\right| < 1$ а інтегрування по t ведеться в безмежних границях, одержаний ряд матиме лише асимптотичний зміст. Проводячи згадані перетворення та використовуючи визначення гама-функції та відомі її властивості, ми одержимо формально

$$J = F^* \left(i\lambda' + \frac{1}{2} - \frac{s}{2}, i\lambda' + \frac{1}{2} + \frac{s}{2}; \frac{i}{x'} \right), \quad (14.45)$$

$$F^*(\alpha, \beta; z) = 1 + \frac{\alpha\beta}{1} z + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{1 \cdot 2} z^2 + \dots$$

Звідси, на основі (14.40), приходимо до асимптотичної рівності¹:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{ix'}{2}} F\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda', s+1, ix'\right) &= \frac{\Gamma(s+1)}{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda'\right)} \times \\ &\times e^{i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda'} x'^{-\frac{s+1}{2} - i\lambda'} e^{-\frac{ix'}{2}} F^* \left(i\lambda' + \frac{1-s}{2}, i\lambda' + \frac{1+s}{2}; \frac{i}{x'} \right) + \\ &+ \frac{\Gamma(s+1)}{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda'\right)} e^{-i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda'} x'^{-\frac{s+1}{2} + i\lambda'} e^{\frac{ix'}{2}} \times \\ &\times F^* \left(-i\lambda' + \frac{1-s}{2}, -i\lambda' + \frac{1+s}{2}; -\frac{i}{x'} \right). \end{aligned} \quad (14.46)$$

Повернемося тепер до повних радіальних функцій. Згадуючи рівності (14.3), (14.28), (14.31), а також зв'язок між величинами x' , λ' , s та r, ε, l можемо записати $R_{\varepsilon l(r)}$ у вигляді

$$R_{\varepsilon l}(r) = a(\varepsilon) e^{-ir\sqrt{2\varepsilon}} \left(r\sqrt{8\varepsilon}\right)^l F\left(l+1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}, 2l+2; ir\sqrt{8\varepsilon}\right). \quad (14.47)$$

¹Зауважимо, що коли ми покладемо $\lambda' = i\lambda = i\left(\frac{s+1}{2} + p\right)$, де p ціле число та $x' = -ix$, то, оскільки $[\Gamma(-p)]^{-1} = 0$, другий доданок у (14.46) обернеться в нуль і ми матимемо не асимптотичну, а точну рівність

$$e^{-\frac{x}{2}} F(-p, s+1; x) = \frac{(-1)^p \Gamma(s+1)}{\Gamma(s+p+1)} e^{-\frac{x}{2}} x^p F^*\left(-p-s, -p; -\frac{1}{x}\right).$$

Асимптотичну формулу $R_{\varepsilon l}(r)$ при великих r ми одержимо, якщо підставимо у (14.46) значення s , λ' та x' , запишемо

$$\left[\Gamma \left(l + 1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}} \right) \right]^{-1} = \left[\left| \Gamma \left(l + 1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}} \right) \right| \right]^{-1} e^{i\alpha}$$

і замінимо ряди F^* їх граничним значенням ($F^* = 1$):

$$\begin{aligned} R_{\varepsilon l}(r) &\sim a(\varepsilon) \frac{(2l+1)!}{\left| \Gamma \left(l + 1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}} \right) \right|} e^{-\frac{\pi}{\sqrt{8\varepsilon}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} \frac{1}{r} \cos \left[r\sqrt{2\varepsilon} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} \ln \left(r\sqrt{8\varepsilon} \right) - (l+1) \frac{\pi}{2} + \alpha \right]. \end{aligned} \quad (14.48)$$

Можна показати (див. додаток № 5), що нормувальний множник $a(\varepsilon)$ визначається формуловою

$$a(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt[4]{2\varepsilon} e^{\frac{\pi}{\sqrt{8\varepsilon}}} \frac{\left| \Gamma \left(l + 1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}} \right) \right|}{(2l+1)!}. \quad (14.49)$$

Заключні зауваження (зміст та симетрія водневих функцій стаціонарних станів)

Згідно з імовірнісним змістом хвильової функції, квадрат модуля $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ дає густину імовірності того, що при визначені положення електрона, стан якого описується функцією ψ_{nlm} (стан n, l, m), він знаходитиметься в оточенні точки r, ϑ, φ . Імовірність знаходження електрона у елементі об'єму $d\tau = r^2 dr d\Omega$ буде рівною

$$W_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) d\tau = |\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)|^2 d\tau = R_{nl}^2(r) r^2 dr |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (14.50)$$

Інтегрування по тілесному куту $d\Omega$, приводить до виразу імовірності знаходження електрона у сферичному шарі $r, r + dr$:

$$W_{nl}(r) dr = R_{nl}^2(r) r^2 dr. \quad (14.51)$$

Розглянемо одну з найпростіших радіальніх функцій, а саме — функцію, що відповідає основному стану ($n = 1, l = 0$) $R_{10}(r) = 2e^{-r}$, в атомних одиницях, або $R_{10}(r) = 2e^{-r/a}$, у одиницях звичайних. Ми можемо зараз з'ясувати зміст атомної одиниці довжини. Дійсно, функція $W_{10}(r)$ має максимум при $r = a$. Отже, a — віддаль від ядра, на якій імовірність знаходження електрона в атомі водню в основному стані є найбільшою (див. рис. 14).

Величина a кількісно збігається з радіусом першої орбіти електрона в атомі водню за старою теорією Бора — a_H .

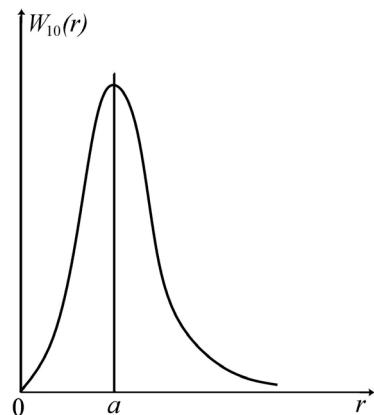


Рис. 14.

Зробимо деякі зауваження про вузлові поверхні водневих функцій ψ_{nlm} . Радіальна частина $R_{nl}(r)$ обертається в нуль на деяких сферах (при певних значеннях аргумента r), число цих сфер визначається радіальним квантовим числом $n_r = n - l - 1$. Якщо ми проінтегруємо (14.50) по r в межах $0, \infty$, то одержимо імовірність розподілу по кутах

$$W_{nl}(\vartheta, \varphi) d\Omega = |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega \\ = \frac{1}{4\pi} [\tilde{P}_l^m(\cos \vartheta)]^2 d\Omega,$$

яка має симетрію тіла обертання навколо осі, відносно якої фіксовано проекцію моменту кількості руху.

Рівняння $P_l^m(\cos \vartheta) = 0$ має $l - |m|$ дійсних коренів $\vartheta_1, \dots, \vartheta_{l-|m|}$, кожний з яких визначає конус $\vartheta = const$, що є вузловою поверхнею. Крім цього, маємо ще вузлові поверхні дійсної або уявної частини множника $e^{im\varphi}$ — це площини, кількість яких дорівнює $|m|$. Таким чином, сукупність вузлових поверхонь ψ_{nlm} визначається числом

$$n_r + l - |m| + |m| = n_r + l = n - 1.$$

Всі ці вузлові поверхні геометрично відповідають вузловим поверхням пульсуючої кулі, у зв'язку з чим функції ψ_{nlm} подібні до функцій, що описують коливання кулі, аналогічно тому, як власні функції гармонічного осцилятора $\psi_n(x)$ відповідають функціям, що описують коливання струни.

Згадані аналогії виражають певні зв'язки з класичною механікою та мають значення завдяки їх наочності.

§ 15. Розщеплення спектральних ліній в однорідному електричному полі (ефект Штарка)

До кола питань, що підлягають розгляду в цьому розділі, можна віднести розщеплення рівнів енергії атомів з одним оптичним електроном у зовнішньому стаціонарному електричному полі. Відповідне оптичне явище полягає в розщепленні спектральних ліній у зовнішньому електричному полі на кілька компонент і відоме у спектроскопії під назвою ефекту Штарка¹.

Розглянемо теорію цього ефекту, обмежуючись випадком однорідного зовнішнього електричного поля². Обираючи напрям електричного поля \vec{F} за вісь Oz , ми можемо записати рівняння Шредінгера у вигляді

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + [U(r) - eFz] \psi = E\psi, \quad (15.1)$$

де

$$V = -eFz = -D_z F \quad (15.2)$$

¹ Теорія розщеплення спектральних ліній в однорідному електричному полі на основі старої квантової теорії Бора була вперше дана в роботах K. Schwarzschild, Berliner Sitzungsber., April, 1916, стор. 548, P. S. Epstein, Ann. d. Phys., 50, 489 (1916); H. A. Kramers, Danske Vidensk. Selsk. Skriften (8) III, 3, 287; Zs. f. Phys., 3, 169 (1920) і на основі квантової механіки в роботах E. Schrödinger, Ann. d. Phys., 30, 467 (1926); P. S. Epstein, Phys. Rev., 28, 695 (1926).

² Ефекти неоднорідного поля досліджувались В. С. Міліяном у Acta Phys. Polon., 3, 124 (1934); ДАН СССР, 59, 671 (1948); Ученые записки Львов. унів. XV, в. 4 (Астрономия), 79 (1949). Див. також Л. А. Борисоглебський, УФН, 66, 603 (1958).

є потенціальною енергією електрона з зарядом e в зовнішньому полі, а через D_z позначено z -компоненту електричного моменту.

Для реальних зовнішніх полів, напруженість яких, як правило, за порядком величини не перевищує 10^5 е/см , енергію V можна завжди вважати за мале збурення, бо внутрішнє атомне поле має порядок $\frac{e}{a_{II}^2} \sim 10^9 \text{ е/см}$. Перед розглядом сформульованої задачі теорії збурень зауважимо, що $V = -eFz$ належить до типу збурень, які змінюють асимптотичну поведінку повної потенціальної енергії. Дійсно, при $F = 0 W(r) = U(r) - eFz$ прямує до нуля при $z \rightarrow \pm\infty$, а при $F \neq 0 W(r) \rightarrow \pm\infty$, коли $z \rightarrow \pm\infty$. Аналогічно тому, як це було у випадку ангармонічного осцилятора, ми будемо фактично мати справу з «квазистаціонарними» станами. Як відомо з експерименту, розщеплення спектральних ліній у електричному полі має різний характер залежно від того, чи спостерігається явище на атомах водню чи для атомів з більш складним центральносиметричним полем. У першому випадку розщеплення лінійно залежить від сили поля F , в інших випадках — залежність квадратична (завжди має місце і залежність від вищих степенів F , але основна залежність визначається головним членом з найнижчим ступенем напруженості поля F).

Розглянемо спершу загальний випадок електрона у центрально - симетричному полі $U(r)$ і обчислимо поправку до енергії у першому наближенні теорії збурень. Пригадуючи формулу (10.36), яка належить до випадку кратних власних значень¹

$$(nr|V|nr') = -Fe(nr|z|nr') = E_{nr}^1 \delta_{rr'},$$

використовуючи вираз (13.33) (див. теж (13.17)) для функцій стаціонарних станів незбуреної задачі і враховуючи $2l + 1$ -кратне виродження по магнітному квантовому числу m , маємо

$$V_{mm'} = -eF \int_0^\infty R_{nl}^2 r^3 dr \int_0^\pi P_l^m P_l^{m'} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi. \quad (15.3)$$

При $m \neq m'$ інтеграл по φ дорівнює нулеві. Для того щоб обчислити матричні елементи при $m = m'$, розглянемо інтеграл по ϑ . При $m = m'$ можна застосувати рекурентні спiввiдношення

$$xP_l^m = \frac{l-m+1}{2l+1} P_{l+1}^m + \frac{l+m}{2l+1} P_{l-1}^m;$$

тодi

$$\begin{aligned} \int_0^\pi P_l^m P_l^m \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta &= \int_{-1}^{+1} P_l^m x P_l^m dx = \int_{-1}^{+1} P_l^m \left[\frac{l-m+1}{2l+1} P_{l+1}^m + \right. \\ &\quad \left. + \frac{l+m}{2l+1} P_{l-1}^m \right] dx = 0 \end{aligned} \quad (15.4)$$

через ортогональність приєднаних поліномів Лежандра.

¹Роль квантового числа n зараз відіграє двійка чисел (n, l) .

Отже, в розглянутому випадку поправка першого наближення завжди відсутня і ефект Штарка не може бути лінійним. У випадку атома водню маємо інше положення. В атомі водню ступінь виродження є вищим, бо виродження є не тільки по магнітному квантовому числу m , але й по азімутальному числу l (ступінь виродження $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$). Тепер у лінійних комбінаціях, що визначають функції ψ_{nr}^0 (див. розд. IV, §10), будуть брати участь функції ψ_{nlm} з різними l , і ми матимемо поправку першого наближення, відмінну від нуля. Таким чином, для атома водню має місце лінійний ефект Штарка (ясно, що члени вищі по полю F теж присутні).

Для розгляду кількісної теорії ефекту Штарка в атомі водню зручно розглянути задачу не в сферичних координатах, а в параболічних. Перехід до параболічних координат дозволяє у збуреній задачі просто здійснити розділення змінних, при цьому незбурене рівняння матиме прості власні значення.

Ефект Штарка в атомі водню (параболічні координати)

Запишемо рівняння (15.1) для атома водню в атомних одиницях

$$-\frac{1}{2}\Delta\psi - \frac{1}{2}\psi - gz\psi = E\psi, \quad (15.5)$$

де

$$F = \frac{e}{a_H^2}g,$$

та введемо параболічні координати

$$u = r + z, \quad v = r - z, \quad \varphi. \quad (15.6)$$

Поверхні $u = \text{const}$ та $v = \text{const}$ становлять ортогональну систему параболоїдів обертання:

$$\begin{aligned} x^2 + y^2 + 2uz &= u^2, \\ x^2 + y^2 - 2vz &= v^2. \end{aligned}$$

Як відомо, оператор Лапласа в узагальнених координатах q_1, q_2, q_3 має вигляд¹

$$\Delta = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{h_3 h_1}{h_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \right) \right\}.$$

Тут величини h_j — так звані коефіцієнти Ламе, які визначаються із співвідношень

$$h_j = \sqrt{\sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right)^2},$$

¹Див., наприклад, Дж. А. Стрэттон, Теория электромагнетизма, ГИТТЛ, М.—Л., 1948, гл. I, § 14, Я. И. Френкель, Курс теоретической механики, ГИТТЛ, М., 1940, отдел V, гл. I, § 7

де x_i — декартові координати. Використовуючи ці загальні результати, матимемо

$$\Delta\psi = \frac{4}{u+v} \left\{ \frac{\partial}{\partial u} \left(u \frac{\partial\psi}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(v \frac{\partial\psi}{\partial v} \right) + \frac{u+v}{4uv} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} \right\}. \quad (15.7)$$

Підставивши цей вираз у (15.5) та виразивши r та z через u та v за формулами (15.6), ми зможемо записати рівняння Шредінгера (15.5) у параболічних координатах:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial u} \left(u \frac{\partial\psi}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(v \frac{\partial\psi}{\partial v} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v} \right) \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \\ & + \left[1 + \frac{1}{2}E(u+v) + \frac{g}{4}(u^2 - v^2) \right] \psi = 0. \end{aligned} \quad (15.8)$$

Покладемо тепер для розділення змінних

$$\psi = U(u)V(v)e^{im\varphi} \quad (15.9)$$

і одержимо два рівняння

$$\frac{d}{du} \left(u \frac{dU}{du} \right) + \left(a + \frac{1}{2}Eu - \frac{m^2}{4u} + \frac{g}{4}u^2 \right) U = 0, \quad (15.10)$$

$$\frac{d}{dv} \left(v \frac{dV}{dv} \right) + \left(b + \frac{1}{2}Ev - \frac{m^2}{4v} - \frac{g}{4}v^2 \right) V = 0, \quad (15.11)$$

де введені для розділення змінних параметри a та b задовольняють умові $a+b=1$. Ці параметри визначатимуться з умов скінченності розв'язків рівнянь (15.10) та (15.11) у всьому просторі зміни аргументів.

Розщеплення рівнів енергії у електричному полі

Будемо розглядати дискретний спектр незбуреної задачі та вважатимемо збурення малим; при цих умовах $E < 0$. Запровадимо нові змінні

$$u' = u\sqrt{-2E}, \quad v' = v\sqrt{-2E}, \quad (15.12)$$

вважаючи їх дійсними величинами з областю зміни $(0, \infty)$. В нових змінних рівняння (15.10), (15.11) набудуть вигляду

$$\frac{d}{du'} \left(u' \frac{dU}{du'} \right) + \left(a' - \frac{1}{4}u' - \frac{m^2}{4u'} + \frac{g'}{4}u'^2 \right) U = 0, \quad (15.13)$$

$$\frac{d}{dv'} \left(v' \frac{dV}{dv'} \right) + \left(b' - \frac{1}{4}v' - \frac{m^2}{4v'} + \frac{g'}{4}v'^2 \right) V = 0, \quad (15.14)$$

де

$$g' = \frac{g}{(\sqrt{-2E})^3}, \quad a' = \frac{a}{\sqrt{-2E}}, \quad b' = \frac{b}{\sqrt{-2E}}, \quad a' + b' = \frac{1}{\sqrt{-2E}}. \quad (15.15)$$

З формул (15.15) ми бачимо, що, незважаючи на малість g , величина g' , що входить тепер до наших рівнянь, буде малою лише для малих значень головного квантового числа n (зауважимо, що незбурене значення енергії $E^0 = -\frac{1}{2n^2}$). Отже, спираючись на метод теорії збурень, ми повинні у дальшому обмежитись підрахунком поправок лише для рівнів незбуреної задачі з невеликими n .

Якщо вважати g' відомою величиною, то рівняння (15.13) та (15.14) треба розглядати як рівняння на власні функції самоспряженого оператора з власними значеннями a' та b' , відповідно. Визначаючи ці власні значення у відповідному наближенні (при розгляді члена з g' як малого збурення), ми з останнього співвідношення (15.15)

$$a' + b' = \frac{1}{\sqrt{-2E}}. \quad (15.15a)$$

знайдемо рівні енергії E .

Рівняння незбуреної задачі для функцій U та V збігається з рівнянням (14.6):

$$-\frac{d}{dx} \left(x \frac{dy}{dx} \right) + \left(\frac{x}{4} + \frac{m^2}{4x} \right) y = \lambda y, \quad (15.16)$$

яке було досліджено нами у § 14. З цього дослідження випливає, що

$$\lambda = p + \frac{|m| + 1}{2}, \quad p = 0, 1, 2, \dots,$$

а власні функції

$$y_p = x^{\frac{|m|}{2}} e^{-\frac{x}{2}} \tilde{Q}_p^{|m|}(x).$$

Отже, у нульовому наближенні можемо записати:

$$\begin{aligned} a'^0 &= n_1 + \frac{|m| + 1}{2} \quad (n_1 = 0, 1, 2, \dots), \\ b'^0 &= n_2 + \frac{|m| + 1}{2} \quad (n_2 = 0, 1, 2, \dots), \\ U_{n_1}^0 &= y_{n_1}(u'), \quad V_{n_2}^0 = y_{n_2}(v') \end{aligned} \quad (15.17)$$

та

$$\frac{1}{\sqrt{-2E^0}} = a'^0 + b'^0 = n_1 + n_2 + |m| + 1 = n,$$

де $n = 1, 2, \dots$ є головним квантовим числом. Як і слід було чекати, ми одержуємо в нульовому наближенні відому вже формулу для рівнів енергії незбуреного атома водню.

Власні значення оператора, що стоїть у лівому боці (15.16), є простими, а тому, згідно з загальною теорією збурень, для знаходження поправки до енергії першого наближення треба визначити діагональні елементи матриці збурення. Оскільки збурення має вигляд $\frac{g'}{4} u'^2$ або $-\frac{g'}{4} v'^2$, нам треба обчислити інтеграл

$$\int_0^\infty x^2 [y_p(x)]^2 dx = \int_0^\infty x^{|m|+2} e^{-x} [\tilde{Q}_p^{|m|}(x)]^2 dx =$$

$$= 6p^2 + 6p(|m| + 1) + (|m| + 1)(|m| + 2).$$

У першому наближенні ми одержуємо

$$\begin{aligned} a' &= n_1 + \frac{|m| + 1}{2} - \frac{g'}{4} [6n_1^2 + 6n_1(|m| + 1) + (|m| + 1)(|m| + 2)], \\ b' &= n_2 + \frac{|m| + 1}{2} + \frac{g'}{4} [6n_2^2 + 6n_2(|m| + 1) + (|m| + 1)(|m| + 2)], \end{aligned} \quad (15.18)$$

звідки

$$a' + b' = n + \frac{3}{2}g'n(n_2 - n_1) \quad (15.19)$$

Перепишемо останню формулу так:

$$a' + b' = \frac{1}{\sqrt{-2E}} = n \left(1 + \frac{3}{2} \frac{g(n_2 - n_1)}{(\sqrt{-2E})^3} \right). \quad (15.20)$$

Заступаючи у правій частині $\sqrt{-2E}$ його наближенним значенням $\frac{1}{n}$, ми забезпечимо збереження величин першого порядку й матимемо

$$\frac{1}{\sqrt{-2E}} = n \left(1 + \frac{3}{2}gn^3(n_2 - n_1) \right),$$

або

$$E = -\frac{1}{2n^2} \frac{1}{[1 + \frac{3}{2}gn^3(n_2 - n_1)]^2} \quad (15.21)$$

Зберігаючи члени не вище від першого порядку малості, одержимо

$$E = -\frac{1}{2n^2} \frac{1}{1 + 3gn^3(n_2 - n_1)}$$

і, розкладаючи другий множник в ряд по степенях g , маємо в прийнятому наближенні¹

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2}gn(n_2 - n_1). \quad (15.22)$$

Ми бачимо, що рівні енергії залежать від головного квантового числа n та різниці $n_2 - n_1$ «параболічних» квантових чисел. Ця різниця, при заданому n , може приймати всі значення від $-n+1$ до $n-1$. Беручи до уваги всі можливі значення різниці $n_2 - n_1$, ми одержуємо повну картину розщеплення рівня у електричному полі. Крайні компоненти розщепленого рівня відповідають $n_1 = n-1$, $n_2 = 0$ та $n_1 = 0$, $n_2 = n-1$; вони знаходяться на віддалі $3gn(n-1)$ один від одного (ширина розщеплення). В однорідному електричному полі не може бути досягнене повне зняття виродження, завжди залишається у всякім разі виродження по знаку проекції моменту на напрямок поля — у нашому випадку залишається завжди виродження станів з проекціями моментів $\pm m$.

У розгляненому лінійному ефекті навіть такого зняття виродження немає, бо при заданих n та $n_2 - n_1$ енергія взагалі не залежить від m та n_2 .

¹Квантовомеханічна формула (15.22) була вперше одержана Шредінгером в його третьому повідомленні (E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **80**, 437 (1926)).

Дальше зняття виродження відбувається у вищих наближеннях. Розглянемо в загальних рисах ефект другого порядку¹.

За загальними формулами теорії збурень,

$$a'^{(2)} = \frac{g'^2}{16} \sum_{n_1 \neq n'_1} \frac{\left| (u'^2)_{n_1, n'_1} \right|^2}{a'^{(0)}(n_1) - a'^{(0)}(n'_1)}. \quad (15.23)$$

Матричні елементи $(u'^2)_{n_1, n'_1}$ можна обчислити, якщо взяти до уваги, що інтеграл вигляду

$$\int x^s e^{-x} Q_p^s f(x) dx$$

обертається в нуль, коли $f(x)$ є поліномом степеня, нижчого ніж p , та використати рекурентні формули для Q_p^s .

Ми маємо, отже, що матричні елементи відмінні від нуля лише тоді, коли n'_1 відрізняється від n_1 не більше, як на 2; тобто треба врахувати лише члени, що містять

$$(u'^2)_{n_1, n_1-1} = (u'^2)_{n_1-1, n_1} \text{ та } (u'^2)_{n_1, n_1-2} = (u'^2)_{n_1-2, n_1}$$

Після підрахунку ми одержимо для енергії рівня формулу

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2}gn(n_2 - n_1) - \frac{g^2}{16}n^4 \left[17n^2 - 3(n_2 - n_1)^2 - 9m^2 + 19 \right]. \quad (15.24)$$

Як бачимо, член, що описує квадратичний ефект, завжди від'ємний, тобто понижує терм.

Залежність гамільтоніана від параметра. Поляризовність атома водню

Розглянемо таку просту, але загальну теорему. Нехай гамільтоніан системи залежить від деякого параметра $H = H(\lambda)$; відповідно власні значення оператора Гамільтона теж будуть функціями параметра $\lambda : E_n = E_n(\lambda)$. Обчислимо середнє значення величини $\frac{\partial H}{\partial \lambda}$ в стаціональному стані ψ_n . Для цього продиференціюємо рівняння

$$H\psi_n = E_n\psi_n$$

по параметру λ та помножимо результат на $\bar{\psi}_n$

$$\bar{\psi}_n (H - E_n) \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} = \bar{\psi}_n \left(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right) \psi_n.$$

Одержану рівність проінтегруємо по простору

$$\int \bar{\psi}_n (H - E_n) \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = \int \bar{\psi}_n \left(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right) \psi_n d\tau. \quad (15.25)$$

¹G. Wentzel, Zs. f. Phys. 38, 518 (1927); J. Waller, Zs. f. Phys. 38, 635 (1927).

Завдяки самоспряженості оператора H ліва частина обертається в нуль

$$\int \bar{\psi}_n (H - E_n) \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = \int \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \overline{(H - E_n) \psi_n} d\tau = 0$$

і ми одержуємо результат

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \bar{\psi}_n \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi_n d\tau = \left(\frac{\overline{\partial H}}{\partial \lambda} \right). \quad (15.26)$$

Застосовуючи (15.26) до нашої задачі, ми можемо легко обчислити середнє значення дипольного моменту атома водню при наявності зовнішнього поля. Дійсно, згідно з (15.2) і (15.5) гамільтоніан можна записати у вигляді

$$H = H^0 - gD_z,$$

де g треба розглядати як параметр (дипольний момент D_z береться в атомних одиницях). Тоді, диференціюючи (15.24) по g , матимемо для середнього значення дипольного моменту

$$\overline{D}_z = -\frac{3}{2}n(n_2 - n_1) + \frac{n^4}{8} \left(17n^2 - 3(n_2 - n_1)^2 - 9m^2 + 19 \right) g. \quad (15.27)$$

Перший член у правій частині, не залежний від поля, репрезентує середнє значення дипольного моменту, властивого атому у незбуреному стані, а другий член є середнім значенням індукованого полем дипольного моменту. Поляризовність α_H атома водню визначається коефіцієнтом при напруженості поля g в цьому останньому члені. В нормальному стані, коли $n = 1$, $m = 0$, одержимо, наприклад, що в абсолютних одиницях

$$\alpha_H = \frac{9}{2} \left(\frac{h^2}{mc^2} \right)^3. \quad (15.28)$$

Заключні зауваження

Як ми бачимо, незбурений стан електрона в атомі водню описується за допомогою квантових чисел n, l, m при розгляді задачі у сферичних координатах, або числами m, n_1, n_2 в координатах параболічних. Оскільки функції ψ_{nlm} та $\psi_{n_1n_2,m}$, є різними, слід зауважити таке. У незбуреному стані атома водню енергія залежить лише від головного квантового числа n . В стані з певною енергією лише це квантове число має певне значення, а n_1, n_2 та m (при параболічних координатах), зокрема, залишаються невизначеними. Для того щоб різниця $n_2 - n_1$ набула певного значення, як випливає з теорії, треба вмістити атом у електричне поле. Отже, відміна в одержуваних станах виникає не внаслідок того чи іншого вибору системи координат, а внаслідок реального фізичного впливу на атом.

У незбуреному стані хвильова функція, що описує стан нашої системи з певного енергією, може бути виражена через множину функцій ψ_{nlm} так само, як і через множину функцій $\psi_{n_1n_2,m}$.

Звертаючись до розгляненої методики теорії збурень, підкреслимо знову, що її застосування має зміст лише для нижчих рівнів; ефект Штарка для збуджених рівнів потребує іншого розгляду. Дійсно, абсолютне значення

енергії водневих рівнів спадає із збільшенням головного квантового числа n , а ширина розщеплення зростає. Отже, при досить сильних полях розщеплення може стати того ж порядку, що й енергія самого рівня і теорія збурень в звичайній формі не може бути застосована.

У сильних електрических полях явище Штарка може бути ускладнене іонізацією атома електричним полем¹. Потенціальна енергія електрона в атомі водню при наявності зовнішнього поля F

$$W = U(r) - eFz$$

при $z \rightarrow \infty$ прямує до $-\infty$, в зв'язку з чим при від'ємних енергіях, крім області всередині атома, областю руху електрона стає область великих віддалів від ядра. Ці дві області розділяються потенціальним бар'єром, ширина якого зменшується із ростом напруженості поля F , а значить збільшується імовірність проходження електронів крізь бар'єр. Тунельний ефект веде, таким чином, до іонізації атома. Завдяки експоненціальному характеру зростання імовірності проходження крізь бар'єр з ростом F , при досить сильних полях компоненти штарківського розщеплення зникають. На досліді у згоді з теорією це явище спостерігається в такій формі, що спершу зникають червоні компоненти. Дійсно, іонізації сприяють такі обставини. Перш за все радіус «орбіти» електрона повинен бути великим, тобто повинно бути велике головне квантове число n . Для фіксованого значення n легше іонізуються ті стани, для яких максимальна є імовірність знаходження електрона в області атома, близької до аноду. Ці стани мають малі числа n_2 та великі n_1 . Отже, серед всіх термів з даним головним квантовим числом n найменш стабільними є енергетично найнижчі (див. формулу (15.22)).

Розщеплення спектральних ліній у неоднорідних полях F має більш складний характер. Так, у неоднорідному полі для атомів, у яких внутрішнє поле не можна вважати кулоновим, одержується лінійне по полю розщеплення. Це розщеплення не є ефектом першого наближення від дипольної енергії, а є квадрупольним розщепленням. В неоднорідних полях виникає важлива задача дослідження штарківського розщеплення так званих заборонених ліній та ряд інших питань².

§ 16. Електрон у просторово-періодичному полі

Проблема руху електрона у просторово-періодичному електричному полі має важливе значення для квантовомеханічної теорії твердого тіла. Кристал є складною системою, одну частину якої складають додатно заряджені іони, розташовані уузлах кристалічної гратки (важка підсистема), а другою є електронний колектив зовнішніх електронів атомів розглядуваної речовини.

Сформульована в такий спосіб проблема залишається дуже складною багатоелектронною проблемою, розгляд якої вимагає спеціальних методів, які ми подамо даліше. Виявляється, однак, що для ряду питань можна багатоелектронну задачу заступити одноелектронною, у якій розглядається рух одного електрона в просторово-періодичному полі, створеному просторовою граткою атомних залишків та всіма електронами (зовнішніми) електронного колективу.

¹ C. Lancos, Zs. f. Phys., **62**, 518 (1930); **68**, 204 (1931). J. R. Oppenheimer, Phys. Rev., **31**, 66 (1928).

² В. С. Милиячук, ДАН СССР, 67, 1001 (1949); Уч. зап. Львовского унів., сер. физ.-мат., в 4, 93 (1949); Л. А. Борисоглебский, УФН, 66, 603 (1958).

Розглянемо просту просторову гратку та кожний вузол її визначимо «вектором гратки»:

$$\vec{m} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3, \quad (16.1)$$

де $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ — основні вектори гратки, а m_1, m_2, m_3 — цілі числа (початок координат обрано в одному з вузлів гратки). Просторова періодичність кристала визначається трьома періодами а a_1, a_2, a_3 у відповідних напрямках. Симетрія періодичного поля, в якому рухається електрон, співпадає з симетрією кристала. Отже, можемо записати, що потенціальна енергія $V(\vec{r})$ задовільняє умові

$$V(\vec{r} + \vec{m}) = V(\vec{r}). \quad (16.2)$$

Внаслідок цього гамільтоніан H для електрона в періодичному полі є інваріантним відносно трансляції на вектор гратки \vec{m} . Якщо ми введемо оператор трансляції T_m

$$T_m f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{m}), \quad (16.3)$$

то зможемо факт трансляційної інваріантності гамільтоніана записати в такий спосіб¹:

$$T_m H = H T_m. \quad (16.4)$$

Як відомо, з (16.4) випливає, що власні функції оператора H можна обрати так, щоб вони були одночасно власними функціями оператора T_m . Якщо ψ_ν є такою функцією, то

$$T_m \psi_\nu = \lambda_{m\nu} \psi_\nu, \quad (16.5)$$

тобто трансляція відповідає множенню функції ψ , на сталій множник.

Якщо ми розглянемо інтеграл нормування для функції ψ і виконаемо в ньому перетворення $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{m}$, то побачимо, що ця трансляція для інтеграла еквівалентна паралельному переносу осей координат і не змінює значення інтеграла, отже,

$$\int (\overline{T_m \psi_\nu}) (T_m \psi_\nu) d\tau = |\lambda_{m\nu}|^2 \int \overline{\psi_\nu} \psi_\nu d\tau = |\lambda_{m\nu}|^2 = 1. \quad (16.6)$$

Оскільки $|\lambda_{m\nu}| = 1$, ми можемо покласти для власних значень операторів елементарних трансляцій $T_{a_1}, T_{a_2}, T_{a_3}$, відповідно, вирази $e^{i\vec{k}_\nu \vec{a}_1}, e^{i\vec{k}_\nu \vec{a}_2}, e^{i\vec{k}_\nu \vec{a}_3}$ де \vec{k}_ν постійний вектор. Для оператора довільної трансляції маємо

$$T_m = (T_{a_3})^{m_3} (T_{a_2})^{m_2} (T_{a_1})^{m_1} \quad (16.7)$$

для власного значення $\lambda_{m\nu}$ одержуємо вираз

$$\lambda_{m\nu} = e^{i\vec{k}_\nu \vec{m}}. \quad (16.8)$$

Для електрона в періодичному полі рівняння Шредінгера має вигляд

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad V(\vec{r} + \vec{m}) = V(\vec{r}), \quad (16.9)$$

де, як вже зазначалося, оператор Гамільтона —

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})$$

¹Сукупність всіх операторів T_m утворює комутативну (абелеву) групу. Див. додаток № 6.

володіє трансляційною симетрією. Отже, розв'язки цього рівняння можуть бути обрані так, що вони будуть одночасно власними функціями оператора трансляції

$$T_m \psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{m}} \psi_k(\vec{r}). \quad (16.10)$$

Це є так звана теорема Блоха.

Покладемо тепер, нічим не обмежуючи загальності,

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r}). \quad (16.11)$$

Тоді, за означенням оператора T_m , маємо:

$$T_m e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}(\vec{r} + \vec{m})} u_k(\vec{r} + \vec{m}) = e^{i\vec{k}\vec{m}} e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r} + \vec{m}).$$

З другого боку, за доведеною теоремою,

$$T_m e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{m}} e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r}),$$

з чого випливає

$$u_k(\vec{r} + \vec{m}) = u_k(\vec{r}). \quad (16.12)$$

Отже, маємо такий результат: для електрона у періодичному полі розв'язки рівняння Шредінгера мають вигляд

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r}), \quad (16.13)$$

де функція $u_k(\vec{r})$ періодична з періодами кристала.

Знайдені функції за зовнішнім виглядом відрізняються від хвильових функцій вільного електрона присутністю змінної «амплітуди» $u_k(\vec{r})$. Роль імпульсу відіграє вектор $\hbar\vec{k}$. В зв'язку з цією зовнішньою аналогією, $\hbar\vec{k}$ називають квазіімпульсом електрона у періодичному полі (як ми побачимо, квазіімпульс в багатьох відношеннях аналогічний звичайному імпульсу)¹.

Кожному стаціонарному стану електрона у періодичному полі відповідає певне значення квазіімпульсу $\hbar\vec{k}$, але при заданому \vec{k} енергія може мати дискретний ряд різних значень. В зв'язку з цим функції стаціонарних станів треба писати з двома індексами

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{nk}(\vec{r}), \quad (16.14)$$

де індекс n нумерує дискретні значення енергії при фіксованому \vec{k} . При заданому n енергія є непереривною функцією \vec{k} :

$$E = E_n(\vec{k}). \quad (16.15)$$

Функцію $E_n(\vec{k})$ не можна встановити в загальному вигляді. Для визначення залежності $E_n(\vec{k})$ треба розв'язати рівняння Шредінгера для конкретної функції $V(\vec{r})$.

¹В просторово-змінному полі закон збереження імпульсу не має місця, тому про справжній імпульс не може йти мови.

Важливою відміною квазіімпульсу від дійсного імпульсу є його неоднозначність. Неоднозначною є відповідь на питання, який вектор \vec{k} треба привести у відповідність до даної хвильової функції.

Розглянемо таку побудову. Поряд з граткою кристала, кожний вузол якої характеризується вектором гратки (16.1), розглянемо відповідну обернену гратку, вектор якої \vec{g} визначається рівнянням

$$\vec{g} = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3, \quad (16.16)$$

де g_1, g_2, g_3 — цілі числа, а основні вектори оберненої гратки $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ визначаються співвідношеннями

$$a_i b_k = \delta_{ik}, \quad (16.17)$$

або

$$\vec{b}_1 = \frac{[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}{\vec{a}_1 [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}, \quad \vec{b}_2 = \frac{[\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]}{\vec{a}_1 [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}, \quad \vec{b}_3 = \frac{[\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}{\vec{a}_1 [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}.$$

Якщо осі гратки кристала взаємно перпендикулярні (ромбічна система), то осі оберненої гратки паралельні відповідним осям гратки кристала ($\vec{b}_i \parallel \vec{a}_i$), а довжина $b_i = \frac{1}{a_i}$.

Покажемо, що одному і тому ж стаціонарному стану можуть рівноправно відповідати \vec{k} та $\vec{k} + 2\pi\vec{g}$, де \vec{g} — довільний вектор оберненої гратки. Запишемо періодичну «амплітуду» хвильової функції $u_{nk}(\vec{r})$ у вигляді потрійного ряду Фур'є:

$$u_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{h}} a_{\vec{h}} e^{2\pi i(\vec{h}\vec{r})}, \quad (16.18)$$

де \vec{h} — вектор оберненої гратки. Як легко перевірити, цей ряд описує функцію, періодичну з періодами основної гратки $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Тоді

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_{\vec{h}} a_{\vec{h}} e^{2\pi i(\vec{h}\vec{r})}. \quad (16.19)$$

Розглянемо $\vec{k}' = \vec{k} + 2\pi\vec{g}$. Тоді

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}'\vec{r}} \sum_{\vec{h}} a_{\vec{h}} e^{2\pi i(\vec{h}-\vec{g}, \vec{r})} = e^{i(\vec{k}'\vec{r})} \sum_{\vec{h}} a'_{\vec{h}} e^{2\pi i(\vec{h}\vec{r})} = \psi_{k'}(\vec{r}), \quad (16.20)$$

де $a'_{\vec{h}} = a_{\vec{h}+\vec{g}}$. Введення нового квазіімпульсу еквівалентне заміні нумерації коефіцієнтів Фур'є і не змінює всієї функції ψ_k . Цю неоднозначність можна усунути, накладаючи умову

$$-\pi < \vec{k}\vec{a}_i < \pi, \quad (16.21)$$

яка відбиває факт, що \vec{k} та $\vec{k} + 2\pi\vec{g}$ фізично рівнозначні. Означений у такий спосіб хвильовий вектор \vec{k} називають приведеним. З викладеного випливає також, що енергія як функція k не повинна змінюватись при перетворенні $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + 2\pi\vec{g}$:

$$E_n(\vec{k} + 2\pi\vec{g}) = E_n(\vec{k}). \quad (16.22)$$

Для підрахунку квантових станів зручно на функцію стаціонарного стану ψ накласти умову періодичності з дуже великим періодом:

$$\psi(\vec{r} + m_1 G \vec{a}_1 + m_2 G \vec{a}_2 + m_3 G \vec{a}_3) = \psi(\vec{r}), \quad (16.23)$$

де G — велике число (при великому G накладена умова не означає практично якого-небудь обмеження). Накладена умова може виконуватись лише тоді, коли

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{G} (\kappa_1 \vec{b}_1 + \kappa_2 \vec{b}_2 + \kappa_3 \vec{b}_3), \quad (16.24)$$

де κ_i — цілі числа. Таким чином, складові вектора \vec{k} по осіах кристала повинні бути цілими кратними $2\pi/G$. В зв'язку з (16.21) маємо, що кожне κ_i ; набирає значення в межах $-\frac{1}{2}G$ до $\frac{1}{2}G$, тобто є G^3 різних можливостей вибору приведеного \vec{k} стільки, скільки є елементарних ячейок у «основній області» (в паралелепіпеді з ребрами $G \vec{a}_1, G \vec{a}_2, G \vec{a}_3$). Завдяки умові (16.23) енергетичний спектр стає формально дискретним, але оскільки G велике, він практично не відрізняється від непереривного.

Розглянемо, нарешті, нормування хвильових функцій. Виберемо для зручності ψ у вигляді

$$\psi_k = G^{-\frac{3}{2}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (16.25)$$

або, розкладаючи $u_k(\vec{r})$ у потрійний ряд Фур'є,

$$\psi_k = G^{-\frac{3}{2}} \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}} e^{i(\vec{k} + 2\pi\vec{g}, \vec{r})}. \quad (16.26)$$

Умову нормування, очевидно, треба записати так:

$$\int_{\Omega} |\psi_k|^2 d\tau = G^{-3} \sum_{\vec{g}, \vec{h}} \bar{a}_{\vec{g}} a_{\vec{h}} \int e^{2\pi i (\vec{h} - \vec{g}, \vec{r})} d\tau = 1, \quad (16.27)$$

де $\Omega = G^3 \Omega_0$ — об'єм основної області, а Ω_0 — об'єм елементарної ячейки. Інтеграл в (16.27) при $\vec{h} \neq \vec{g}$ дорівнює нулеві, а при $\vec{h} = \vec{g}$ дорівнює об'єму основної області. Звідси для коефіцієнтів Фур'є маємо

$$\sum_{\vec{g}} |a_{\vec{g}}|^2 = \Omega_0^{-1}. \quad (16.28)$$

Умова нормування для функції $u_k(\vec{r})$ в зв'язку з тим, що вона періодична з періодом кристала, одержується зразу з (16.25):

$$\int_{\Omega_0} |u_k(\vec{r})|^2 d\tau = 1 \quad (16.29)$$

у згоді з (16.28).

Для хвильового вектора \vec{k} можна запровадити умову, відмінну від умови «приведення» (16.21): а саме, у розкладі Фур'є (16.26) для хвильової функції можна взяти член з найбільшим коефіцієнтом Фур'є $a_{\vec{g}}$ і назвати $\vec{k} = \vec{k} + 2\pi\vec{g}$ хвильовим вектором. Це буде так званий «вільний хвильовий

вектором». Такий спосіб вибору \vec{k} відповідає хвильовому вектору вільних електронів і є доцільним, коли енергія електрона дуже велика у порівнянні з флюктуаціями періодичного потенціала (див. § 44, наближення, що виходить з вільних електронів). При виборі вільного хвильового вектора, в граничному переході, коли зв'язок електрона зникає, хвильова функція електрона повинна переходити у хвильову функцію вільного електрона.

Середня швидкість електрона

Оскільки розглядувані нами хвильові функції стаціонарних станів електрона в періодичному полі комплексні, їм відповідає струм, що тече крізь гратку:

$$\vec{S} = -e\vec{v} = -\frac{e\hbar}{2mi} (\bar{\psi} \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \bar{\psi}), \quad (16.30)$$

де ψ — нормована на основну область кристала. Для обчислення \vec{S} або швидкості \vec{v} треба знати хвильову функцію, але для того, щоб обчислити середнє значення швидкості (або діагональний матричний елемент матриці струму), досить знати енергію як функцію від \vec{k} . Запишемо рівняння Шредінгера, якому задовольняє ψ_k :

$$(H - E_k) \psi_k = 0; \quad (16.31)$$

продиференціювавши його по складовій k_1 , одержимо

$$(H - E_k) \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial u_k}{\partial k_1} + ix\psi_k \right) = \frac{\partial E_k}{\partial k_1} \psi_k. \quad (16.32)$$

Використовуючи тотожність

$$(H - E_k) (x\psi_k) = -\frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial \psi_k}{\partial x}, \quad (16.33)$$

ми перепишемо (16.32) так:

$$(H - E_k) \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial u_k}{\partial k_1} \right) - \frac{i\hbar^2}{m} \frac{\partial \psi_k}{\partial x} = \frac{\partial E_k}{\partial k_1} \psi_k. \quad (16.34)$$

Помножимо цю рівність тепер на $\bar{\psi}_k$ та проінтегруємо по основній області

$$\frac{\partial E_k}{\partial k_1} = -\frac{i\hbar^2}{m} \int_{\Omega} \bar{\psi}_k \frac{\partial \psi_k}{\partial x} d\tau + \int_{\Omega} \bar{\psi}_k (H - E_k) \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial u_k}{\partial k_1} \right) d\tau. \quad (16.35)$$

Другий інтеграл в правій частині через самоспряженість оператора $(H - E_k)$ обертається в нуль, бо $\bar{\psi}_k$ є розв'язком рівняння, спряженого до рівняння Шредінгера для того ж власного значення E_k , і ми одержуємо

$$\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_k}{\partial k_1} = \frac{\hbar}{im} \int_{\Omega} \bar{\psi}_k \frac{\partial \psi_k}{\partial x} d\tau = \frac{\hbar}{2mi} \int_{\Omega} \left(\bar{\psi}_k \frac{\partial \psi_k}{\partial x} - \psi_k \frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial x} \right) d\tau. \quad (16.36)$$

$\left(\int_{\Omega} \bar{\psi}_k \frac{\partial \psi_k}{\partial x} d\tau - \text{чисто уявна величина} \right)$, звідки випливає, що

$$\vec{\bar{v}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_k}{\partial \vec{k}}. \quad (16.37)$$

Знайдений результат важливий не тільки у практичному відношенні, він ілюструє дальшу аналогію між квазіімпульсом та дійсним імпульсом. (16.37) аналогічне класичному співвідношенню між енергією, імпульсом та швидкістю¹. Практична важливість формули (16.37) полягає в тому, що, на відміну від вільного електрона, енергія E_k не є пропорційною до $|\vec{k}|^2$, а зв'язок E_k з \vec{k} є, взагалі кажучи, складним, зокрема залежним від структури гратки. Якщо існує можливість наближеного визначення цієї, залежності, то, за формулою (16.37), можна провести відповідне обчислення і встановити деякі загальні важливі властивості струму.

Модель Кроніга — Пенні²

Вивчення структури енергетичного спектра електрона в періодичному полі довільного характеру є практично безнадійним. Тому набувають важливого значення різні обґрунтовані наближені методи розгляду проблеми та окрім моделі.

Вивчимо спочатку просту одновимірну модель, для якої можна точно розв'язати задачу, а потім проведемо узагальнення, виділивши результати, не залежні від конкретної моделі.

Розглянемо хід потенціальної енергії такого вигляду

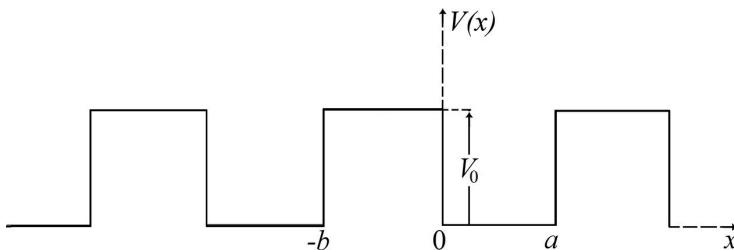


Рис. 15.

$$nl < x < nl + a, \quad V = 0; \quad nl - b < x < nl, \quad V = V_0;$$

$$n = 0, \pm 1, \dots, l = a + b,$$

$$V(x + l) = V(x) \quad (16.38)$$

Згідно з теоремою Блоха, хвильова функція електрона повинна задовольняти умові

$$\psi(x + l) = e^{ikl} \psi(x) \quad -\pi < kl < \pi, \quad (16.39)$$

¹ Цей же результат можна було б одержати з вигляду хвильової функції, залежної від часу, використавши те, що корпускулярна швидкість електрона дорівнює груповій швидкості хвильового пакета.

²R. de Kronig a. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. London A 130, 499 (1931).

де \vec{k} — приведений хвильовий вектор. Введемо позначення ($E < V_0$)

$$\kappa_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \text{ та } \kappa_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \quad (16.40)$$

і запишемо рівняння Шредінгера у відповідних областях:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \kappa_2^2 \psi &= 0, \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} - \kappa_1^2 \psi &= 0. \end{aligned}$$

Розв'язками в області $-b < x < a$ будуть функції

$$\begin{aligned} A_1 e^{\kappa_1 x} + B_1 e^{-\kappa_1 x}, &\quad -b < x < 0 \\ A_2 e^{i\kappa_2 x} + B_2 e^{-i\kappa_2 x}, &\quad 0 < x < a. \end{aligned} \quad (16.41)$$

У наступній області, згідно з теоремою Блоха, заявляється множник e^{ikl} :

$$\begin{aligned} e^{ikl} (A_1 e^{\kappa_1(x-l)} + B_1 e^{-\kappa_1(x-l)}), &\quad a < x < l \\ e^{ikl} (A_2 e^{i\kappa_2(x-l)} + B_2 e^{-i\kappa_2(x-l)}), &\quad l < x < l+a. \end{aligned} \quad (16.42)$$

Записуючи тепер умови неперервності функції ψ та її першої похідної $\frac{d\psi}{dx}$ в точках стрибка потенціалу $x = 0$ та $x = a$, одержуємо таку систему рівнянь відносно невідомих коефіцієнтів A_1, B_1, A_2, B_2 :

$$\begin{aligned} A_1 + B_1 &= A_2 + B_2, \\ \kappa_1 (A_1 - B_1) &= i\kappa_2 (A_2 - B_2), \\ A_2 e^{i\kappa_2 a} + B_2 e^{-i\kappa_2 a} &= e^{ikl} (A_1 e^{-\kappa_1 b} + B_1 e^{\kappa_1 b}), \\ i\kappa_2 (A_2 e^{i\kappa_2 a} - B_2 e^{-i\kappa_2 a}) &= e^{ikl} \kappa_1 (A_1 e^{-\kappa_1 b} - B_1 e^{\kappa_1 b}). \end{aligned} \quad (16.43)$$

Умова сумісності цих рівнянь має вигляд

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ \kappa_1 & -\kappa_1 & -i\kappa_2 & i\kappa_2 \\ -e^{ikl-\kappa_1 b} & -e^{ikl+\kappa_1 b} & e^{i\kappa_2 a} & e^{-i\kappa_2 a} \\ -\kappa_1 e^{ikl-\kappa_1 b} & \kappa_1 e^{ikl+\kappa_1 b} & i\kappa_2 e^{i\kappa_2 a} & -i\kappa_2 e^{-i\kappa_2 a} \end{vmatrix} = 0, \quad (16.44)$$

або, розкриваючи детермінант,

$$ch\kappa_1 b \cos \kappa_2 a + \frac{\kappa_1^2 - \kappa_2^2}{2\kappa_1 \kappa_2} sh\kappa_1 b \sin \kappa_2 a = \cos kl. \quad (16.45)$$

Беручи до уваги вирази для κ_1 та κ_2 , ми можемо одержане рівняння записати так:

$$f(E) = \cos kl, \quad (16.46)$$

де $f(E)$ — скорочене позначення лівого боку (16.45).

Оскільки для дійсних k модуль правої частини не може перевищувати одиниці, ми бачимо, що для існування розв'язку з дійсним k треба, щоб

значення лівої частини лежали в межах $(-1, +1)$, тобто хвильова функція, скінченна у всьому розглядуваному обсязі, існує тоді, коли

$$|f(E)| < 1, \quad (16.47)$$

Енергія електрона в періодичному полі не може набирати будь-якого значення, як це має місце для вільного електрона, а обмежується рядом смуг більшої чи меншої ширини, що відділяються одна від одної смугами «заборонених» значень енергії, для яких не існує скінченного розв'язку рівняння Шредінгера.

Покладемо, наприклад, $\kappa_2 a = n\pi$.

Тоді одержуємо умову

$$|ch\kappa_1 b| < 1,$$

яка не може бути задоволена для дійсних $\kappa_1 b$. Це значить, що для дійсних $\kappa_1 b$ значення енергії

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \quad (16.48)$$

є забороненими, так само як і їх оточення.

При $\kappa_1 b \gg 1$ (високі потенціальні стінки, малі енергії) гіперболічні функції обертаються у $\frac{1}{2}e^{\kappa_1 b}$ і ми одержимо співвідношення

$$\left| \frac{1}{2} \cos \kappa_2 a + \frac{\kappa_1^2 - \kappa_2^2}{4\kappa_1 \kappa_2} \sin \kappa_2 a \right| < e^{-\kappa_1 b}, \quad (16.49)$$

яке задовольняється у вузькій зоні навколо нульового значення функції, що стоїть у лівому боці. Якщо ми розглянемо тепер умову $E > V_0$, то матимемо $\kappa_1 = i\sigma$, де $\sigma^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)$, і рівняння (16.45) прийме форму

$$\cos \sigma b \cos \kappa_2 a - \frac{\kappa_2^2 + \sigma^2}{2\sigma \kappa_2} \sin \sigma b \sin \kappa_2 a = \cos kl, \quad (16.50)$$

або

$$\cos(\sigma b + \kappa_2 a) - \frac{(\kappa_2 - \sigma)^2}{2\sigma \kappa_2} \sin \sigma b \sin \kappa_2 a = \cos kl. \quad (16.51)$$

Покладемо тепер $\kappa_2 a + \sigma b = 2\pi n$, або $\sigma b = n\pi + \gamma$, $\kappa_2 a = n\pi - \gamma$, тоді

$$\begin{aligned} f(E) &= 1 - \frac{(\kappa_2 - \sigma)^2}{2\sigma \kappa_2} \sin(n\pi + \gamma) \sin(n\pi - \gamma) = \\ &= 1 + \frac{(\kappa_2 - \sigma)^2}{2\sigma \kappa_2} \sin^2 \gamma. \end{aligned} \quad (16.52)$$

Оскільки цей вираз завжди більший ніж одиниця, ми маємо смугу (зону) заборонених значень енергії.

Коли

$$\kappa_2 a + \sigma b = (2n + 1)\pi,$$

або

$$\sigma b = \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi + \gamma, \quad \kappa_2 a = \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi - \gamma, \quad (16.53)$$

то

$$f(E) = -1 - \frac{(\kappa_2 - \sigma)^2}{2\sigma\kappa_2} \cos^2 \gamma,$$

і ми знову одержуємо заборонені значення енергії.

Отже, умова

$$\sigma b + \kappa_2 a = n\pi \quad (16.54)$$

визначає положення смуг заборонених значень енергії. Далі, оскільки $\frac{(\kappa_2 - \sigma)^2}{2\sigma\kappa_2}$ зменшується із збільшенням енергії, то ми бачимо, що із збільшенням енергії ширина заборонених смуг зменшується. Якщо в нашій моделі $b = a$, то рівняння, що визначають енергетичний спектр, набувають такого вигляду:

$$f(\eta) = ch \sqrt{Q^2 - \eta^2} \cos \eta + \frac{Q^2 - 2\eta^2}{2\eta \sqrt{Q^2 - \eta^2}} sh \sqrt{Q^2 - \eta^2} \sin \eta = \cos kl \quad (16.55)$$

при $\eta < Q$ ($E < V_0$), де $Q^2 = \frac{2m}{h^2} V_0 a^2$, $\eta = \kappa_2 a$, та

$$f(\eta) = \cos \sqrt{\eta^2 - Q^2} \cos \eta - \frac{2\eta^2 - Q^2}{2\eta \sqrt{\eta^2 - Q^2}} \sin \sqrt{\eta^2 - Q^2} \sin \eta = \cos kl \quad (16.56)$$

при $\eta > Q$ ($E > V_0$).

Функцію $f(\eta)$ при певному Q можна зобразити графічно і визначити при цьому відповідні заборонені і дозволені інтервали значень η .

В кожній дозволеній смузі (зоні) kl змінюється від $+\pi$ до $-\pi$ або від $-\pi$ до $+\pi$. Це означає, що приведений хвильовий вектор відповідно змінюється від 0 до $\pm \frac{\pi}{l}$ або від $\mp \frac{\pi}{l}$ до 0.

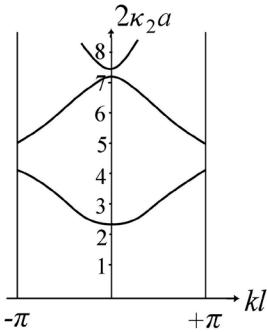


Рис. 16.

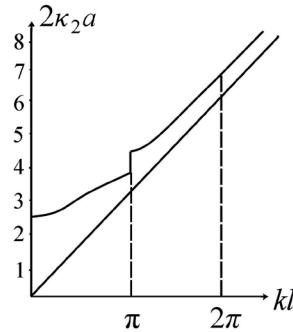


Рис. 17.

Якщо не накладати умов (16.21) і користуватись так званим вільним хвильовим вектором, то останній змінювався би від 0 до $\frac{\pi}{l}$, від $\frac{\pi}{l}$ до $\frac{2\pi}{l}$, від $\frac{2\pi}{l}$ до $\frac{3\pi}{l}$ і т.д.

На рис. 16, 17 зображені залежності $2\kappa_2 a$ від kl у випадках приведеного та вільного хвильових векторів, відповідно (при $Q = 2$).¹

Рис. 16 можна одержати з рис. 17, якщо окремі ділянки кривої енергії перенести шляхом переміщення на ціле кратне 2π вздовж осі k в область $(-\pi, \pi)$.

¹Див. S. Flügge, Rechenmethode der Quantentheorie, Berlin, Springer Verl. (1952).

При зростанні енергії $2\kappa_2 a$ стає $\approx kl$, дійсно, тоді $\sigma = \kappa_2$ і рівняння (16.51) можна записати у вигляді

$$\cos(\kappa_2 a + \sigma b) = \cos kl,$$

або, при $a = b$ та $\sigma = \kappa_2$,

$$\cos 2\kappa_2 a = \cos kl. \quad (16.57)$$

На рис. 17 для порівняння наведена пряма $2\kappa_2 a = kl$.

Найбільш просто визначається залежність енергії від k та від констант a, b, V_0 , що характеризують хід потенціальної енергії, якщо ми ще більше схематизуємо модель.

Припустимо, що ширина бар'єра $b \rightarrow 0$, а висота $V_0 \rightarrow \infty$, так, що $V_0 b$ залишається постійним, і введемо позначення

$$\frac{mV_0}{\hbar^2} ab = \frac{1}{2} \kappa_1^2 ab = P > 0,$$

причому $\kappa_1 b$ прямує до нуля як \sqrt{b} . При розглядуваному граничному переході можна знехтувати κ_2 у порівнянні з κ_1 а постійна гратка l стає рівною a . Рівняння (16.45) перетворюється на таке:

$$P \frac{\sin \kappa_2 a}{\kappa_2 a} + \cos \kappa_2 a = \cos ka. \quad (16.58)$$

Вибираючи певне значення P , ми можемо ліву частину $f(E)$ зобразити графічно (див. рис. 18).

Умова $|f(\kappa_2 a)| < 1$ виконується лише для областей значень $\kappa_2 a$ визначених жирними рисами на осі $\kappa_2 a$. Коли $\kappa_2 a = n\pi$ (n — ціле додатне число), то ліва частина (16.58) досягає значення $(-1)^n$; при дещо менших значеннях $\kappa_2 a$ $\sin \kappa_2 a$ та $\cos \kappa_2 a$ мають різні знаки і умова (16.47) задовольняється, отже, це дозволена область; навпаки, з правого боку від точок $\kappa_2 a = n\pi$ лежить область заборонених значень енергії.

Ширину заборонених смуг легко оцінити. Дійсно, введемо позначення

$$\frac{P}{\kappa_2 a} = \operatorname{tg} \varphi.$$

Тоді ліва частина (16.58) досягає значення $(-1)^n$, коли

$$\cos(\kappa_2 a - \varphi) = (-1)^n \cos \varphi,$$

тобто не тільки в точках $\kappa_2 a = n\pi$, але й при $\kappa_2 a = n\pi + 2\varphi$. Отже, ширина заборонених зон є 2φ . При великих n можна $\kappa_2 a$ замінити на $n\pi$, і ми одержимо оцінку

$$\varphi = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{P}{n\pi} \cong \frac{P}{n\pi}.$$

Ширина забороненої зони зменшується з ростом n , як $\frac{1}{n}$, де n є номер смуги забороненої енергії, інакше кажучи, закон зменшення ширини заборонених смуг із зростанням енергії в цьому випадку є $\sim \frac{1}{\sqrt{E}}$.

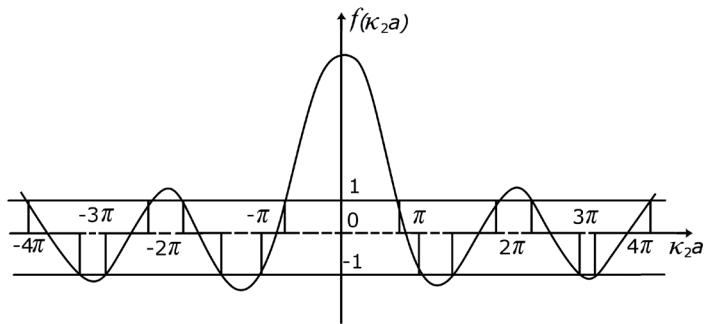


Рис. 18.

Зауважимо тепер таке. Оскільки κ_2 є хвильовий вектор вільного електрона з енергією E , то умова $\kappa_2a = n\pi$ може бути витлумачена як умова Брэггів для одновимірної гратки при відбитті хвилі з хвильовим вектором κ_2 від гратки з постійною a (переписуючи κ_2 у вигляді $\kappa_2 = \frac{2\pi}{\lambda}$, одержимо замість $\kappa_2a = n\pi$ умову $n\lambda = 2a$).

Отже, справа виглядає так, ніби брэггівське відбиття перешкоджає утворенню струму електронів крізь гратку. Заборонена смуга енергії появляється завжди тоді, коли дана електронна хвиля відбивається за законом Брэггів від гратки.

Як легко побачити з основних рівнянь (наприклад, (16.58)), біля границь кожної смуги енергія квадратично залежить від k і струм

$$\bar{\bar{S}} = \frac{e}{h} \frac{\partial E}{\partial k}$$

зникає пропорційно до віддалі хвильового числа від краю смуги.

Результати, одержані на моделі Кроніга—Пенні, в основному зберігають силу для довільного періодичного потенціала. Добре досліджено, наприклад, сінусоїdalний потенціал $V = V_0 \sin \frac{2\pi x}{a}$.¹ В цьому випадку рівняння Шредінгера переходить у відоме рівняння Мат'є². У всіх випадках енергетичний спектр являє собою смуги дозволених значень, розділені, взагалі кажучи, смугами заборонених значень енергії. Зникнення струму біля краю смуги енергії теж є загальною властивістю періодичного потенціалу. Ці загальні властивості зберігаються і при переході до тривимірних граток.

¹P. M. Morse, Phys. Rev., 35, 1310 (1930).

²Див. Е. Т. Уйттекер и Г. Н. Ватсон, Курс современного анализа, ГТТИ (1934), розд. 19.

Розділ VI

Електрон у довільному електромагнітному полі

§ 17. Рівняння руху зарядженої мікрочастинки у довільному електромагнітному полі

У всіх попередньо розглянутих проблемах оператор Гамільтона є оператором повної енергії. Таке положення має місце завжди, коли сили, що діють на частинку, є стаціонарними і не залежать від її швидкості. В загальному випадку оператор Гамільтона не співпадає з оператором повної енергії, а має більший широкий зміст. Дійсно, у класичній фізиці нестаціонарним силам, не залежним від швидкості, відповідає функція Гамільтона, що є сумаю кінетичної енергії та так званої силової функції $U(x, y, z, t)$. Оскільки $U(\vec{r}, t)$ не є в цьому разі потенціальною енергією, то і в квантовій механіці ми повинні розглянути оператор Гамільтона, який, взагалі кажучи, не є оператором повної енергії:

$$H = T + U(x, y, z, t), \quad (17.1)$$

де T — оператор кінетичної енергії, а $U(\vec{r}, t)$ — силова функція.

При русі зарядженої частинки в електромагнітному полі ми маємо саме випадок залежності сил від швидкості частинки — такими силами є сили Лорентца. Спираючись на наш еврестичний принцип аналогії з класичною механікою, ми одержимо гамільтоніан, якщо покладемо

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A})^2 - e\varphi, \quad (17.2)$$

де — e — заряд частинки, \vec{A} — векторний і φ — скалярний потенціали зовнішнього електромагнітного поля; оператор $\vec{p} = -ih\vec{\nabla}$.

Обрана форма гамільтоніана (17.2) відповідає вимозі калібруванальної інваріантності і, як ми побачимо, підтверджується на досліді. Коли крім електромагнітних сил діють ще сили іншої природи з силовою функцією U , то

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - e\varphi + U. \quad (17.3)$$

Перепишемо оператор H в розгорненому вигляді. Для цього зауважимо, що

$$\left(p_x + \frac{e}{c} A_x \right)^2 = p_x^2 + \frac{e}{c} p_x A_x + \frac{e}{c} A_x p_x + \frac{e^2}{c^2} A_x^2.$$

Приймаючи до уваги переставні спiввiдношення

$$F p_x - p_x F = ih \frac{\partial F}{\partial x},$$

де

$$F = F(x, y, z),$$

одержимо

$$\left(p_x + \frac{e}{c}A_x\right)^2 = p_x^2 + \frac{2e}{c}A_x p_x - \frac{ihe}{c}\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{e^2}{c^2}A_x^2,$$

або, у векторній формі,

$$\left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 = p^2 + \frac{2e}{c}(\vec{A}\vec{p}) - \frac{ihe}{c}\text{div}\vec{A} + \frac{e^2}{c^2}A^2.$$

Отже,

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{e}{mc}(\vec{A}\vec{p}) - \frac{ihe}{2mc}\text{div}\vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2}A^2 - e\varphi + U. \quad (17.4)$$

Встановлення рівнянь руху, як відомо, зводиться до обчислення квантових дужок Пуассона для операторів x, y, z та p_x, p_y, p_z з гамільтоніаном H .

Обчислимо спершу оператор $\frac{dx}{dt}$:

$$\frac{dx}{dt} = [H, x] = \frac{1}{2m}[p^2, x] + \frac{e}{mc}[\vec{A}\vec{p}, x].$$

Першу дужку у правому боці ми вже обчисляли (§5) і знаємо, що вона дорівнює $2p_x$, а для другої одержимо

$$\begin{aligned} [\vec{A}\vec{p}, x] &= [A_x p_x, x] = \frac{1}{ih}(xA_x p_x - A_x p_x x) = \\ &= \frac{1}{ih}\{xA_x p_x - A_x(xp_x - ih)\} = A_x. \end{aligned}$$

Отже,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{m}\left(p_x + \frac{e}{c}A_x\right). \quad (17.5)$$

Аналогічно формули ми одержимо для $\frac{dy}{dt}$ та $\frac{dz}{dt}$ у повній формальний аналогії з першою групою класичних рівнянь Гамільтона. Розглянемо тепер похідну

$$\frac{dp_x}{dt} = [H, p_x] = \frac{e}{mc}[\vec{A}\vec{p}, p_x] - \frac{ihe}{2mc}[\text{div}\vec{A}, p_x] + \frac{e^2}{2mc^2}[A^2, p_x] - [e\varphi - U, p_x]$$

і вичислимо окремі члени цього виразу:

$$\begin{aligned} -[e\varphi - U, p_x] &= e\frac{\partial\varphi}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial x}, \\ \frac{e^2}{2mc^2}[A^2, p_x] &= -\frac{e^2}{mc^2}\left(A_x\frac{\partial A_x}{\partial x} + A_y\frac{\partial A_y}{\partial x} + A_z\frac{\partial A_z}{\partial x}\right), \\ -\frac{ihe}{2mc}[\text{div}\vec{A}, p_x] &= \frac{ihe}{2mc}\left(\frac{\partial^2 A_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial y\partial x} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial z\partial x}\right), \end{aligned}$$

$$\frac{e}{mc}[\vec{A}\vec{p}, p_x] = -\frac{e}{mc} \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} p_x + \frac{\partial A_y}{\partial x} p_y + \frac{\partial A_z}{\partial x} p_z \right).$$

Отже,

$$\begin{aligned} \frac{dp_x}{dt} &= -\frac{\partial U}{\partial x} + e \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{e}{mc} \left\{ \frac{\partial A_x}{\partial x} \left(p_x + \frac{e}{c} A_x \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial A_y}{\partial x} \left(p_y + \frac{e}{c} A_y \right) + \frac{\partial A_z}{\partial x} \left(p_z + \frac{e}{c} A_z \right) \right\} + \frac{ihe}{2mc} \frac{\partial}{\partial x} \operatorname{div} \vec{A}. \end{aligned} \quad (17.6)$$

Щоб одержати похідну не від узагальненого імпульсу, а від кількості руху, рівної

$$m \frac{dx}{dt} = p_x + \frac{e}{c} A_x,$$

треба до (17.6) додати вираз

$$\frac{e}{c} \frac{dA_x}{dt} = \frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{c} [H, A_x] = \frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{2mc} [p^2, A_x] + \frac{e^2}{mc^2} [\vec{A}\vec{p}, A_x].$$

Обчисливши дужки Пуассона:

$$\begin{aligned} [p^2, A_x] &= 2 \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} p_x + \frac{\partial A_x}{\partial y} p_y + \frac{\partial A_x}{\partial z} p_z \right) - ih \Delta A_x, \\ [\vec{A}\vec{p}, A_x] &= A_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + A_y \frac{\partial A_x}{\partial y} + A_z \frac{\partial A_x}{\partial z}, \end{aligned}$$

одержимо

$$\begin{aligned} \frac{e}{c} \frac{dA_x}{dt} &= \frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{mc} \left\{ \frac{\partial A_x}{\partial x} \left(p_x + \frac{e}{c} A_x \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial A_x}{\partial y} \left(p_y + \frac{e}{c} A_y \right) + \frac{\partial A_x}{\partial z} \left(p_z + \frac{e}{c} A_z \right) \right\} - \frac{ihe}{2mc} \Delta A_x, \end{aligned}$$

Додаючи це до (17.6), маємо

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(p_x + \frac{e}{c} A_x \right) &= -\frac{\partial U}{\partial x} + e \left(\frac{1}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) - \frac{e}{mc} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \left(p_y + \frac{e}{c} A_y \right) + \\ &\quad + \frac{e}{mc} \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \left(p_z + \frac{e}{c} A_z \right) - \frac{ihe}{2mc} \left(\Delta A_x - \frac{\partial}{\partial x} \operatorname{div} \vec{A} \right), \end{aligned}$$

але, в зв'язку з тим, що

$$-\frac{1}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \mathfrak{E}_x, \quad \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = \mathfrak{H}_z, \quad \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = \mathfrak{H}_y$$

$$i \quad \Delta A_x - \frac{\partial}{\partial x} \operatorname{div} \vec{A} = -\operatorname{rot}_x \vec{\mathfrak{H}}$$

($\vec{\mathfrak{E}}$ та $\vec{\mathfrak{H}}$ — вектори напруженості електричного і магнітного полів), одержимо остаточно вираз

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(p_x + \frac{e}{c} A_x \right) = -\frac{\partial U}{\partial x} - e \mathfrak{E}_x -$$

$$-\frac{e}{c} \left\{ \mathfrak{H}_z \frac{dy}{dt} - \mathfrak{H}_y \frac{dz}{dt} \right\} + \frac{ihe}{2mc} \text{rot}_x \vec{\mathfrak{H}}. \quad (17.7)$$

У випадку неоднорідного поля $\vec{\mathfrak{H}}$ оператори похідних від координат не комутують з $\vec{\mathfrak{H}}$ і зручно зробити симетризацію виразу (17.7). Оскільки

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_z \frac{dy}{dt} &= \frac{1}{m} \mathfrak{H}_z \left(p_y + \frac{e}{c} A_y \right) = \frac{1}{m} \left(p_y + \frac{e}{c} A_y \right) \mathfrak{H}_z + \frac{i h}{m} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y}, \\ \mathfrak{H}_y \frac{dz}{dt} &= \frac{1}{m} \mathfrak{H}_y \left(p_z + \frac{e}{c} A_z \right) = \frac{1}{m} \left(p_z + \frac{e}{c} A_z \right) \mathfrak{H}_y + \frac{i h}{m} \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z}, \end{aligned}$$

то

$$\mathfrak{H}_z \frac{dy}{dz} - \mathfrak{H}_y \frac{dz}{dt} = \frac{1}{2} \left\{ \mathfrak{H}_z \frac{dy}{dt} + \frac{dy}{dt} \mathfrak{H}_z - \mathfrak{H}_y \frac{dz}{dt} - \frac{dz}{dt} \mathfrak{H}_y \right\} + \frac{i h}{2m} \text{rot}_x \vec{\mathfrak{H}};$$

підставляючи цей вираз у (17.7), приходимо до результату

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} - e \mathfrak{E}_x - \frac{e}{2c} \left\{ \mathfrak{H}_z \frac{dy}{dt} + \frac{dy}{dt} \mathfrak{H}_z - \mathfrak{H}_y \frac{dz}{dt} - \frac{dz}{dt} \mathfrak{H}_y \right\}. \quad (17.8)$$

Звідси видно, що оператор сили Лоренца має вигляд (заряд $-e$)

$$F_x = -e \mathfrak{E}_x - \frac{e}{2c} \left\{ \left(\mathfrak{H}_z \frac{dy}{dt} + \frac{dy}{dt} \mathfrak{H}_z \right) - \left(\mathfrak{H}_y \frac{dz}{dt} + \frac{dz}{dt} \mathfrak{H}_y \right) \right\}. \quad (17.9)$$

§ 18. Напівкласична теорія взаємодії атомних систем із світлом. Випромінювання та вбирання світла

Розглянемо електромагнітне поле, створене світлововою хвилею. В цьому випадку, як відомо, можна калібрувати електромагнітні потенціали так, щоб $\text{div} \vec{A} = 0$ та $\varphi = 0$, і рівняння для полів мали вигляд

$$\vec{\mathfrak{E}} = -\frac{1}{c} \frac{d \vec{A}}{dt}, \quad \vec{\mathfrak{H}} = \text{rot} \vec{A}. \quad (18.1)$$

Для оптичного електрона в атомі гамільтоніан (17.4) запишеться у вигляді

$$H = \frac{p^2}{2m} + U + \frac{e}{m} (\vec{A} \vec{p}) + \frac{e^2}{2mc} A^2, \quad (18.2)$$

де U описує потенціальну енергію оптичного електрона в полі ядра і всіх внутрішніх електронів.

На основі гамільтоніана (18.2), розглядаючи члени, що описують взаємодію з полем як мале збурення, можна розвинути напівкласичну теорію взаємодії атома з зовнішнім електромагнітним полем світлової хвилі. Напівкласичною таку теорію вважаємо тому, що при послідовно квантовій трактовці проблеми треба розглядати в квантовий спосіб як механічну підсистему — частинки, так і польову — електромагнітне поле, причому останнє повинно включати в себе і поле, створене механічною підсистемою.

Такий послідовний підхід реалізується квантовою електродинамікою і не може бути розглянутий в межах механіки.

Але квантова механіка може розв'язувати задачі, які стосуються руху частинок у заданому зовнішньому полі. Якщо вважати зовнішнє поле заданим, описуючи його в класичний спосіб, як це зроблено у гамільтоніані (18.2), і розглядати члени, що містять характеристики як частинок, так і поля, тобто описують взаємодію частинок з полем як збурення, — можна, користуючись розвиненою раніше теорією квантових переходів, обчислити імовірність переходу атомної системи з одного стану до іншого під впливом збурення.

Далі, коли, спираючись на закони збереження енергії та імпульсу при взаємодії між атомними системами і полем, ототожнити імовірність переходу атома від нижнього енергетичного стану до вищого, під впливом світла, з імовірністю вбирання кванта світла з енергією, яка визначається різницею рівнів енергії відповідних станів, і, навпаки, імовірність переходу атомної системи під впливом світла з вищого енергетичного стану до нижчого ототожнити з імовірністю випромінювання кванта світла з енергією, рівною різниці відповідних рівнів, ми одержимо основу напівкласичної теорії взаємодії атомних систем з світлом¹.

Резонансний характер квантових переходів показує, що переход квантової системи із стану з енергією E_m до стану з енергією E_n ($E_m \rightarrow E_n$) можливий лише тоді, коли у спектрі зовнішнього збурення присутня частота (див. §11).

$$\omega = \frac{E_m - E_n}{\hbar} = \omega_{mn}. \quad (18.3)$$

Це значить, що в нашому випадку переход є можливим лише тоді, коли присутні кванти світла з енергією, що визначається умовою частотою Бора $\hbar\omega = E_m - E_n$. Ця особливість теорії квантових переходів обґрунтуеться наведене вище ототожнення імовірності переходу атомної системи одного з енергетичного стану до іншого з імовірністю вбирання чи, відповідно, випромінювання кванта світла відповідної енергії.

Але при такій постановці питання один дуже важливий процес залишається поза межами теорії. Квантова механіка не може описати явища спонтанного випромінювання атомних систем. Введене в квантовій механіці поняття стаціонарних станів як станів, у яких енергія з часом не змінюється:

$$\psi_n(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \quad (18.4)$$

де E_n — дійсне число, виключає можливість спонтанного переходу із збудженого стану в нормальній, що суперечить дослідові.

Неможливість опису спонтанних переходів не повинна розглядатись як недолік квантовомеханічної теорії. Як ми вже згадували вище, при розгляді спонтанних переходів ми зустрічаємося з проблемою, яка не належить до кола механічних проблем і може бути розв'язана лише в теорії, яка об'єднує механіку з електродинамікою. Відповідна проблема знаходить своє розв'язання у квантовій електродинаміці².

¹ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 112, 673 (1926); M. Born, Zs. f. Phys. 40, 167 (1926); J. C. Slater, Proc. Nat. Acad. Sci. 13, 7 (1927).

² P. A. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 114, 243, 710 (1927). Див. П. А. М. Дирак, Принципы квантовой механики, Физматгиз (1960); А. М. Ахиезер и В. Б. Берестецкий, Квантовая электродинамика, Физматгиз (1959); В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, §17.

Зауважимо, що в цьому сенсі положення у квантовій механіці цілком аналогічне положенню у механіці класичної. Дійсно, в механічній постановці питання, байдуже чи теорія квантова, чи класична, йде мова про рух у заданому зовнішньому полі без врахування дії на частинку поля, створеного самою частинкою під час її руху. У класичної механіці рухомих зарядів для правильного балансу енергії, в зв'язку з тим, що рухомий заряд, взагалі кажучи, випромінює, електромагнітне поле, ми вводимо формально силу реакції випромінювання, яка повинна врахувати обернену дію поля, створеного рухомим зарядом на його рух: ¹.

$$\vec{F}_s = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \vec{r}. \quad (18.5)$$

При формальному введені цієї сили і розвиненні механіки у ньютоновій, а не в гамільтоновій формі, вдається втиснути в рамки механіки частинні проблеми суттєво немеханічного походження.

В квантовій механіці існування стаціонарних станів зв'язане з гамільтоновим формалізмом.

Якщо відмовитись від обмеження, при якому механічним величинам приводяться у відповідність лише самоспряжені оператори і ввести в теорію несамоспряжені оператори, власні значення яких є комплексні числа, ми в межах «неермітівської» квантової механіки мали б змогу описати спонтанні переходи.

Гамільтоновій формі класичної механіки електрона відповідала би квантова механіка з самоспряженим гамільтоніаном, а механіці Ньютона з урахуванням дисипативних членів типу (18.5) відповідала би квантова механіка з несамоспряженими, взагалі кажучи, операторами. На можливість побудови такої теорії ми вказували в свій час, маючи на увазі формальне узагальнення в сенсі, аналогічному механіці класичної з силами \vec{F}_s . ²

Послідовна трактовка питання, як вже зазначалося, здійсненна лише в рамках квантової теорії поля.

В напівфеноменологічній теорії випромінювання Ейнштейна імовірності процесів вбирання та випромінювання світла, ототожнені з імовірностями відповідних квантових переходів, пов'язані між собою. Тому квантовомеханічне обчислення імовірностей процесів, індукованих полем (вбирання та випромінювання), дає можливість знайти також імовірність спонтанного випромінювання. Саме на цих підвалах ми будемо будувати теорію.

Повернемося до гамільтоніана (18.2) і знахтуємо в ньому членом, що містить A^2 , як малою величиною другого порядку, тоді

$$H = H_0 + \frac{e}{mc} (\vec{A} \vec{p}) = H_0 - \frac{ieh}{mc} \vec{A} \vec{\nabla} \quad (18.6)$$

де H_0 — гамільтоніан незбуреної задачі, а член

$$V(\vec{r}, t) = \frac{e}{mc} (\vec{A} \vec{p}) = - \frac{ieh}{mc} \vec{A} \vec{\nabla} \quad (18.7)$$

¹ Безпосередній обрахунок сили самодії, незалежно від енергетичного балансу, має більш глибокий зміст, оскільки він підводить в рамках класичної теорії до фундаментальних питань структури електрона, власної енергії з її розбіжністю. Див. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, 1956, §4.

² А. Ю. Глауберман, Наукові зап. ЛДУ, т. XXII, сер. фіз.-мат., в 5, 105 (1953).

розглянатиметься як мале збурення¹.

Припустимо, що світловий потік діє на відрізку часу від 0 до T . Тоді, як ми знаємо з теорії квантових переходів, імовірність переходу із стану E_n до стану E_m за час $\geq T$ буде

$$\Delta W_{nm} = \frac{4\pi^2}{h^2} | V_{mn}(\omega_{mn}) |^2, \quad (18.8)$$

де $V_{mn}(\omega_{mn})$ — компонента Фур'є матричного елемента збурення.

Загальний розв'язок хвильового рівняння для векторного потенціалу $\vec{A}(\vec{r}, t)$ може бути записаний у формі

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \int \vec{A}_0(\omega) e^{i(\vec{k}\vec{r})} e^{-i\omega t} d\omega, \quad (18.9)$$

якщо напрямок поширення хвиль та їх поляризація фіксовані ($| \vec{k} | = \frac{\omega}{c}$). У (18.9) інтегрування можна поширити на інтервал $(-\infty, +\infty)$ і розглядати цей вираз як розклад в інтеграл Фур'є.

Компонента Фур'є матричного елемента збурення частоти ω_{mn} буде тепер мати вигляд

$$V_{mn}(\omega_{mn}) = -\frac{ihe}{mc} \vec{A}_0(\omega_{mn}) \int \bar{\psi}_m e^{i(\vec{k}\vec{r})} \vec{\nabla} \psi_n d\tau. \quad (18.10)$$

Представимо напруженість електричного поля в інтегральній формі, аналогічній (18.9):

$$\vec{\mathfrak{E}}(\vec{r}, t) = \int \vec{\mathfrak{E}}_0(\omega) e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} d\omega, \quad (18.11)$$

і підставимо інтегральні представлення \vec{A} та $\vec{\mathfrak{E}}$ у першу формулу (18.1):

$$\int \vec{\mathfrak{E}}_0(\omega) e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} d\omega = \frac{i}{c} \int \omega \vec{A}_0(\omega) e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} d\omega,$$

звідки одержимо зв'язок

$$\vec{A}_0(\omega) = -\frac{ic}{\omega} \vec{\mathfrak{E}}_0(\omega) = -\frac{ic}{\omega} \mathfrak{E}_0(\omega) \vec{j}, \quad (18.12)$$

де \vec{j} — орт, що характеризує напрям поляризації світлової хвилі.

Таким чином,

$$| V_{mn}(\omega_{mn}) |^2 = \frac{h^2 e^2}{m^2 \omega_{mn}^2} | \mathfrak{E}_0(\omega_{mn}) |^2 | \vec{j} \int \bar{\psi}_m e^{i(\vec{k}\vec{r})} \vec{\nabla} \psi_n d\tau |^2. \quad (18.13)$$

Визначимо тепер $|\mathfrak{E}_0(\omega)|^2$ через густину енергії випромінювання $\rho(\omega)$. Для цього розглянемо енергію, що проходить через одиницю поверхні

$$E = \frac{c}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{E}^2(\vec{r}, t) dt = \frac{c}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{E}_0(\omega) e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\mathfrak{E}}_0(\omega') e^{i(\omega' t - \vec{k}'\vec{r})} d\omega'. \quad (18.14)$$

¹ Малість членів, що містять потенціали світлового поля у порівнянні з потенціальною енергією електрона в атомному полі, має місце завжди.

Цей вираз ми записали згідно з визначенням вектора Умова—Пойнтінга та розкладу Фур'є (18.11).

Виконаємо спочатку інтегрування по часу. Тоді

$$\begin{aligned} E &= \frac{c}{4\pi} \int d\omega \int d\omega' \mathfrak{E}_0(\omega) \bar{\mathfrak{E}}_0(\omega') e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-i\vec{k}'\vec{r}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega' - \omega)t} dt = \\ &= \frac{c}{4\pi} \int d\omega \int d\omega' \mathfrak{E}_0(\omega) \bar{\mathfrak{E}}_0(\omega') e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}} 2\pi \delta(\omega - \omega') = \\ &= \frac{c}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathfrak{E}_0(\omega)|^2 d\omega, \end{aligned} \quad (18.15)$$

бо в нашому випадку умова $\omega = \omega'$ означає одночасно $\vec{k} = \vec{k}'$. Оскільки вектор напруженості поля $\vec{\mathfrak{E}}$ є дійсним, то амплітуди Фур'є задовільняють умові

$$\mathfrak{E}_0(\omega) = \bar{\mathfrak{E}}_0(-\omega) \quad (18.16)$$

і ми можемо записати

$$E = c \int_0^{\infty} |\mathfrak{E}_0(\omega)|^2 d\omega. \quad (18.17)$$

З другого боку, тотожньо,

$$E = \int_0^{\infty} E(\omega) d\omega, \quad (18.18)$$

і, порівнюючи останні вирази, маємо

$$E(\omega) = c |\mathfrak{E}_0(\omega)|^2.$$

Оскільки нас цікавить імовірність переходу за одиницю часу $\frac{\Delta W_{mn}}{T}$, то нам треба взяти вираз для енергії, що пройшла за одиницю часу

$$\frac{E(\omega)}{T} = \rho(\omega) \cdot c,$$

і ми одержимо

$$W_{nn'} = \frac{\Delta W_{nn'}}{T} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{h^2 e^2}{m^2 \omega_{n'n}^2} \rho(\omega) \left| \vec{j} \int \bar{\psi}_{n'} e^{i(\vec{k}\vec{r})} \vec{\nabla} \psi_n d\tau \right|^2. \quad (18.19)$$

Введемо позначення

$$\vec{\mathfrak{D}}_{n'n} = \frac{eh}{m\omega_{n'n}} \int \bar{\psi}_{n'} e^{i(\vec{k}\vec{r})} \vec{\nabla} \psi_n d\tau \quad (18.20)$$

і запишемо остаточно

$$W_{nm} = \frac{4\pi^2}{h^2} |\vec{j} \vec{\mathfrak{D}}_{mn}(\vec{k})|^2 \rho(\omega). \quad (18.21)$$

Якщо обмежетись випадком довгих хвиль, то можна у виразі для $\vec{\mathfrak{D}}_{mn}$ провести під знаком інтеграла формальний розклад експоненти по степенях $(\vec{k}\vec{r})$. Дійсно, оскільки хвильові функції ψ_m та ψ_n помітно відмінні від нуля лише в області порядку розмірів атома — a , то цей розклад після інтегрування по простору приводить до розкладу по параметру $ka = 2\pi \frac{a}{\lambda}$. Коли обмежитись хвиллями, довжина яких задовільняє умові

$$\frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1, \quad (18.22)$$

то одержаний ряд буде добре збігатись і ми можемо записати:

$$\vec{\mathfrak{D}}_{mn}(\vec{k}) = \frac{eh}{m\omega_{mn}} \int \bar{\psi}_m \vec{\nabla} \psi_n d\tau + \frac{ihe}{m\omega_{mn}} \int \bar{\psi}_m(\vec{k}\vec{r}) \vec{\nabla} \psi_n d\tau + \dots, \quad (18.23)$$

або, у скороченому вигляді,

$$\vec{\mathfrak{D}}_{mn} = \vec{\mathfrak{D}}_{mn}^1 + \vec{\mathfrak{D}}_{mn}^2 + \dots, \quad (18.23a)$$

де

$$\vec{\mathfrak{D}}_{nn'}^1 = \frac{he}{m\omega_{nn'}} \int \bar{\psi}_n \vec{\nabla} \psi_{n'} d\tau, \quad \vec{\mathfrak{D}}_{nn'}^2 = \frac{ihe}{m\omega_{nn'}} \int \bar{\psi}_n(\vec{k}\vec{r}) \vec{\nabla} \psi_{n'} d\tau, \text{ і т.д}$$

Запишемо $\vec{\mathfrak{D}}_{nn'}^1$ через матричний елемент оператора імпульсу — $ih\vec{\nabla}$.

$$\vec{\mathfrak{D}}_{nn'}^1 = -\frac{e}{im\omega_{nn'}} \vec{p}_{nn'},$$

де $\vec{p}_{mn} = -ih \int \bar{\psi}_m \vec{\nabla} \psi_n d\tau$ — матричний елемент оператора $\vec{p} = -ih\vec{\nabla}$.

За властивостями гейзенбергівських матриць, в прийнятому наближенні, маємо

$$(n' | p_x | n) = m \left(n' \left| \frac{dx}{dt} \right| n \right) = m \frac{d}{dt} (n' | x | n),$$

$$(n' | p_x | n) = mi\omega_{n'n}(n' | x | n) \text{ і } (n' | \vec{p} | n) = im\omega_{n'n}(n' | \vec{r} | n),$$

отже,

$$\vec{\mathfrak{D}}_{mn}^1 = -e(\vec{r})_{mn},$$

але — $e\vec{r}$ — вектор дипольного моменту \vec{D} , коли \vec{r} є радіус-вектор електрона відносно ядра, і ми одержуємо

$$\vec{\mathfrak{D}}_{mn}^1 = \vec{D}_{mn}. \quad (18.24)$$

Ми встановили, що для довгих хвиль маємо в першому наближенні по параметру $\frac{2\pi a}{\lambda}$ так зване дипольне випромінювання. В багатьох випадках для досить довгих хвиль можна обмежитись розглядом лише першого наближення, але коли для якоїсь конкретної системи $\vec{D}_{mn} = 0$, то головним членом стає $\vec{\mathfrak{D}}_{mn}^2$. При певних умовах (наприклад, коли довжина хвилі не дуже велика) буває потрібно поряд з $\vec{\mathfrak{D}}_{mn}^1$ врахувати $\vec{\mathfrak{D}}_{mn}^2$. Можна показати, що випромінювання, обумовлене $\vec{\mathfrak{D}}_{mn}^2$, складається з двох частин, перша з

яких — електричне квадрупольне, а друга — так зване магнітне дипольне випромінювання¹.

Позначивши кут між вектором дипольного моменту \vec{D}_{mn} та напрямом поляризації світлового поля \vec{j} через φ_{mn} , одержимо, остаточно, формулу (18.21) в дипольному наближенні:

$$W_{nm} = \frac{4\pi^2}{h^2} |\vec{D}_{mn}|^2 \rho(\omega_{mn}) \cos^2 \varphi_{mn}. \quad (18.25)$$

Ейнштейнові коефіцієнти

За теорією Ейнштейна, імовірність вбирання кванта світла $h\omega = E_m - E_n$, що має поляризацію α і напрямок поширення в середині тілесного кута $d\Omega$, за одиницю часу дорівнює

$$dW_a = b_{n\alpha}^m \rho_\alpha(\omega, \Omega) d\Omega. \quad (18.26)$$

Формула (18.25) одержана для плоскої хвилі, яка поширюється в заданому напрямку. Для того, щоб її зв'язати з (18.26), ми зауважимо, що в цьому випадку

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega) = \rho_\alpha(\omega) \delta\Omega,$$

де $\rho_\alpha(\omega)$ — спектральна густина, яка входить у (18.25) і одержується з $\rho_\alpha(\omega, \Omega)$ інтегруванням останньої по $d\Omega$. Проінтегруємо (18.26) по $d\Omega$, тоді

$$dW_a = b_{n\alpha}^m \rho_\alpha(\omega). \quad (18.27)$$

На підставі всіх попередніх міркувань одержана імовірність W_a повинна збігатися з обчисленою нами імовірністю переходу W_{mn} . З рівності цих величин одержуємо, що

$$b_{n\alpha}^m = \frac{4\pi^2}{h^2} |\vec{D}_{mn}|^2 \cos^2 \varphi_{mn}. \quad (18.28)$$

Індекс α у коефіцієнти Ейнштейна приймає два значення, кожне з яких стосується одного з двох напрямків поляризації, прийнятих за незалежні. Оберемо перший напрямок ($\alpha = 1$) в площині, утвореній напрямком поширення та вектором \vec{D}_{mn} , а другий незалежний напрямок ($\alpha = 2$) приймемо перпендикулярним до вказаної вище площини. Позначивши кут між напрямком поширення та вектором \vec{D}_{mn} через ϑ_{mn} , одержимо

$$b_{n1}^m = \frac{4\pi^2}{h^2} |\vec{D}_{mn}|^2 \sin^2 \vartheta_{mn}, \quad (18.29)$$

$$b_{n2}^m = 0.$$

Використовуючи далі відомі співвідношення між коефіцієнтами Ейнштейна:

$$b_{m\alpha}^n = b_{n\alpha}^m \quad \text{та} \quad \frac{a_{m\alpha}^n}{b_{m\alpha}^n} = \frac{h\omega_{mn}^3}{8\pi^3 c^3}, \quad (18.30)$$

¹A. Rubinowicz, Zs. f. Phys., **61**, 338 (1930), 65, 662 (1930). Див. Е. Кондон и Г. Х. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ (1949), гл. IV, IX, XI. А. Зоммерфельд, Строение атома и спектры. т. II, гл. I, §8

ми одержимо для імовірності спонтанного випромінювання кванта світла частоти ω_{mn} , поляризації α в тілесному куті $d\Omega$ такий вираз:

$$dW'_{r\alpha} = a_{m\alpha}^n d\Omega = \frac{h\omega_{mn}^3}{8\pi^3 c^3} b_{n\alpha}^m d\Omega; \quad (18.31)$$

при цьому відмінна від нуля імовірність буде лише для першої з обраних нами незалежних поляризацій:

$$dW'_{r1} = \frac{\omega_{mn}^3}{2\pi h c^3} |\vec{D}_{mn}|^2 \sin^2 \vartheta_{mn} d\Omega. \quad (18.32)$$

Для повної імовірності спонтанного випромінювання при переході атомної системи з стану E_m в стан E_n ($E_m \rightarrow E_n$) треба попередній вираз проінтегрувати по всіх напрямках поширення, що дасть

$$W'_{r1} = \frac{4\omega_{mn}^3}{3hc^3} |\vec{D}_{mn}|^2. \quad (18.33)$$

Коли ми маємо справу з виродженими рівнями, то різні переходи можуть вести до випромінювання тої самої частоти, бо кілька різних станів відповідають однаковій енергії. В цьому випадку повна імовірність спонтанного випромінювання даної частоти одержується у вигляді суми імовірностей для всіх цих переходів:

$$A_m^n = \frac{4\omega_{mn}^3}{3hc^3} \sum |\vec{D}_{mn}|^2. \quad (18.34)$$

Вираз A_m^n теж має називу коефіцієнта Ейнштейна. В зв'язку зі спонтанними переходами розберемо питання про час життя атомної системи в конкретному збудженному стані.

Нехай N_m — кількість атомів, що перебувають у стані з енергією E_m в деякий момент часу t ; тоді середнє число атомів, що перейдуть спонтанно в якийсь з нижчих енергетичних станів за час dt , буде

$$dN_m = -\beta_m N_m dt,$$

де

$$\beta_m = \sum_{E_n < E_m} A_m^n. \quad (18.35)$$

Звідси маємо, що

$$N_m = N_m^0 e^{-\beta_m t} = N_m^0 e^{-\frac{t}{\tau_m}}, \quad (18.36)$$

де величина $\tau_m = \frac{1}{\beta_m}$ становить середній час життя атома у збудженному стані з енергією E_m .

Щоб одержати кутовий розподіл інтенсивності випромінювання частоти ω_{mn} , помножимо відповідну імовірність випромінювання в тілесному куті $d\Omega$ на величину кванта $h\omega_{mn}$:

$$J_{mn}(\Omega) d\Omega = \frac{\omega_{mn}^4}{2\pi c^3} |\vec{D}_{mn}|^2 \sin^2 \vartheta_{mn} d\Omega; \quad (18.37)$$

повна інтенсивність одержується звідси інтегруванням по всіх напрямках розповсюдження

$$J_{mn} = \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^3} |\vec{D}_{mn}|^2. \quad (18.38)$$

У випадку вироджених рівнів формула узагальнюється:

$$J_{mn} = \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^3} \sum |\vec{D}_{mn}|^2. \quad (18.39)$$

Якщо ми вивчаємо спектр випромінювання речовини, яка складається з однакових атомних систем, що слабко взаємодіють між собою, - квазідеальний газ, то повну спостережувану інтенсивність ми одержимо, домноживши попередній вираз на число атомів у відповідному збудженному стані:

$$I_{mn} = N_m J_{mn}.$$

Принцип відповідності

Розглянемо для простоти одновимірний періодичний рух класичної частинки з зарядом — e та періодом руху $\tau_0 = 2\pi/\omega_0$. Координату частинки $x(t)$ розкладемо в ряд Фур'є:

$$x(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} x_k e^{i\omega_k t}, \quad \omega_k = k\omega, \quad k = \pm 1, \pm 2, \dots, \quad x_k = \bar{x}_{-k},$$

або

$$x(t) = \sum_{k=1}^{\infty} 2 |x_k| \cos(\omega_k t + \varphi_k), \quad \text{якщо } x_k = |x_k| e^{i\varphi_k}.$$

Відповідно маємо розклад електричного моменту $D = ex(t)$:

$$D(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} D_k e^{i\omega_k t} = \sum_{k=1}^{\infty} 2 |D_k| \cos(\omega_k t + \varphi_k), \quad D_k = ex_k. \quad (18.40)$$

Оскільки в класичній теорії всі механічні частоти одночасно є оптичними, то інтенсивність випромінювання та його кутовий розподіл і поляризація визначається виразом

$$D_{\text{кл}} = 2 |D_k| \cos(\omega_k t + \varphi_k).$$

Середня енергія, що випромінюється в тілесному куті $d\Omega$ з частотою ω , є

$$d \left(\frac{dE}{dt} \right) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_k^4}{c^3} \overline{(D_{\text{кл}})^2} \sin^2 \vartheta d\Omega,$$

а повне випромінювання

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2}{3} \frac{\omega_k^4}{c^3} \overline{(D_{\text{кл}})^2},$$

де

$$\overline{(D_{\text{кл}})^2} = 4 |D_k|^2 \overline{\cos^2(\omega_k t + \varphi_k)} = 2 |D_k|^2.$$

Отже

$$d \left(\frac{dE}{dt} \right) = \frac{\omega_k^4}{2\pi c^3} |D_k|^2 \sin^2 \vartheta d\Omega, \quad (18.41)$$

$$\left(\frac{dE}{dt} \right) = \frac{4}{3} \frac{\omega_k^4}{c^3} |D_k|^2. \quad (18.42)$$

Якщо порівняти ці відомі формули з відповідними виразами, одержаними в квантовій механіці, ми побачимо, що матричні елементи електричного моменту \vec{D}_{mn} є аналогами класичних компонент Фур'є, розкладу електричного моменту.

Коли множники, залежні від часу в розкладі Фур'є, долучити до визначення складової D_k ($D_k(t) = D_k e^{i\omega_k t}$), та порівняти ці складові з відповідними гейзенбергівськими матричними елементами дипольного моменту ($(m | \vec{D}(t) | n) = (m | \vec{D} | n) e^{i\omega_{mn} t}$), то, порівнюючи (18.41) і (18.42) з (18.37) і (18.38), ми можемо сформулювати такий принцип відповідності: поле випромінювання класичної частинки може бути визначене послідовністю «диполів» $D_1 e^{i\omega_1 t}, \dots, D_n e^{i\omega_n t}, \dots$ з частотами $\omega_1 = \omega_0, \omega_2 = 2\omega_0, \dots, \omega_n = n\omega_0$, а випромінювання квантової системи характеризується двовимірною сукупністю гармонічно змінних диполів. Електричний момент всієї сукупності визначиться матрицею $\vec{D}_{mn} e^{i\omega_{mn} t}$, причому частоти теж складають матрицю: $\omega_{mn} = E_m - E_n / h$. Діагональні матричні елементи \vec{D}_{nn} не залежать від часу і представляють середній дипольний момент системи в n -му квантовому стані. Недіагональні елементи матриці \vec{D} визначають випромінювання.

Отже, принцип відповідності твердить, що в розглянутому наближенні квантова система вибирає та випромінює як сукупність класичних осциляторів з моментами, рівними $\vec{D}_{mn} e^{i\omega_{mn} t}$.

Таке вдосконалене формулування борівського принципу відповідності покладалось в основу теорії вирання і випромінювання світла атомами в матричній квантовій механіці Гейзенберга—Борна—Йордана в її первінній формі¹. На цьому шляху одержуються правильні вирази для ейнштейнівських імовірностей переходу, але метод, застосований нами, є більш послідовним і узасадненим в дусі побудованої квантовомеханічної теорії. Повністю послідовна трактовка взаємодії атомних систем з електромагнітним полем, яка вимагає квантового, а не класичного розгляду цього поля, реалізується в квантовій електродинаміці, або ширше, в теорії квантових полів і виходить за межі нашого розгляду.

Правила відбору для дипольного випромінювання

Розглянемо спочатку випромінювання лінійного гармонічного осцилятора з масою m , зарядом e та власною частотою ω_0 . Спектр власних значень енергії такого осцилятора, як ми знаємо, визначається формулою

$$E_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, \dots$$

Елементи матриці дипольного моменту будуть

$$D_{mn} = ex_{mn} e^{i\omega_{mn} t} = ex_{mn} e^{i\omega_0(m-n)t}. \quad (18.43)$$

¹ W. Heisenberg, Zs. f. Phys., 33, 879 (1925); M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, Zs. f. Phys., 35, 557 (1925).

З теорії гармонічного осцилятора відомо, що відмінними від нуля матричними елементами координат будуть лише елементи $x_{n,n\pm 1}$, тобто $D_{mn} \neq 0$, коли $m = n \pm 1$. Відповідні частоти $\omega_{mn} = \omega_0(m - n) = \pm\omega_0$. Отже, осцилятор може вбирати і випромінювати лише свою власну частоту, як це випливає також і з класичної механіки.

Для будь-якої системи, що перебуває під дією заданого збурення, реалізується не всі квантові переходи, а лише ті, імовірністі яких відмінні від нуля. Ми бачили, що коли переходи атомної системи відбуваються під впливом збурення світлом, то імовірність переходу пропорційна до квадрата модуля відповідного матричного елемента \vec{D}_{mn} , а для дипольного випромінювання пропорційна до квадрата модуля матричного елемента дипольного моменту \vec{D}_{mn} . Ті переходи, для яких $\vec{D}_{mn} = 0$, не відбуваються в дипольному наближенні, тобто вони заборонені. Правила, за якими можна визначити, які переходи є дозволеними, називають правилами відбору. Конкретна форма правил відбору залежить від характеру діючого збурення та від властивостей самої атомної системи. Вище ми бачили приклад правил відбору для дипольного випромінювання гармонічного осцилятора. Правила відбору для оптичного електрона в атомі одержуються теж досить просто. Інтенсивність випромінювання пропорційна до

$$|\vec{D}_{mn}|^2 = e^2 \{ |x_{mn}|^2 + |y_{mn}|^2 + |z_{mn}|^2 \} \quad (18.44)$$

для переходу у дискретному спектрі та до

$$|\vec{D}_{mE}|^2 \Delta E = e^2 \{ |(E_m | x | E)|^2 + |(E_m | y | E)|^2 + |(E_m | z | E)|^2 \} \Delta E \quad (18.45)$$

для переходу з рівня дискретного у суцільний спектр.

У випадку електрона в полі з центральною симетрією стан електрона визначається квантовими числами n, l, m ; отже, гейзенбергівські матриці можна записати так:

$$\begin{aligned} x_{nn'} &= (nlm | x | n'l'm'), \\ (E_n | x | E) &= (nlm | x | El'm'). \end{aligned} \quad (18.46)$$

У зв'язку з виродженням одній і тій самій частоті можуть відповідати різні переходи з відмінними m та m' . У відсутності зовнішнього магнітного поля на досліді спостерігається сума інтенсивностей всіх переходів, що відповідають даній частоті. Таким чином, під величиною $|x_{nn'}|^2$ ми повинні розуміти

$$\sum_{m=-l}^{+l} \sum_{m'=-l'}^{+l'} |(nlm | x | n'l'm')|^2. \quad (18.47)$$

і, відповідно, для y та z . Далі, при переходах у суцільний спектр квантове число l' не є обмеженим згори, тобто під величиною $|(E_n | x | E)|^2$ ми повинні розуміти

$$\sum_{m=-l}^{+l} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{+l'} |(nlm | x | El'm')|^2. \quad (18.48)$$

Завдяки правилам відбору ця сума містить скінченне число членів. Розглянемо випадок дискретного спектра і запишемо матричні елементи координат:

$$(nlm | x | n'l'm') = \int \bar{\psi}_{nlm} r \sin \vartheta \cos \varphi \psi_{n'l'm'} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr,$$

$$(nlm \mid y \mid n'l'm') = \int \bar{\psi}_{nlm} r \sin \vartheta \sin \varphi \psi_{n'l'm'} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr, \quad (18.49)$$

$$(nlm \mid z \mid n'l'm') = \int \bar{\psi}_{nlm} r \cos \vartheta \psi_{n'l'm'} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr,$$

де

$$\bar{\psi}_{nlm} \psi_{n'l'm'} = e^{i\omega t} R_{nl} R_{n'l'} \frac{1}{4\pi} \tilde{P}_l^m \tilde{P}_{l'}^{m'} e^{i(m'-m)\varphi}$$

і

$$\omega = \frac{1}{\hbar} (E_{nl} - E_{n'l'}).$$

Кожній з інтегралів (18.49) є добутком трьох інтегралів, причому інтеграл по r у всіх випадках один і той же. Позначимо інтеграли по кутах ϑ і φ таким чином:

$$(lm \mid \sin \vartheta \cos \varphi \mid l'm') = \frac{1}{4\pi} \int \tilde{P}_l^m \tilde{P}_{l'}^{m'} e^{i(m'-m)\varphi} \sin^2 \vartheta \cos \varphi d\vartheta d\varphi, \quad (18.50)$$

$$(lm \mid \sin \vartheta \sin \varphi \mid l'm') = \frac{1}{4\pi} \int \tilde{P}_l^m \tilde{P}_{l'}^{m'} e^{i(m'-m)\varphi} \sin^2 \vartheta \sin \varphi d\vartheta d\varphi, \quad (18.51)$$

$$(lm \mid \cos \vartheta \mid l'm') = \frac{1}{4\pi} \int \tilde{P}_l^m \tilde{P}_{l'}^{m'} e^{i(m'-m)\varphi} \sin \vartheta \cos \varphi d\vartheta d\varphi, \quad (18.52)$$

Розглянемо спочатку інтеграл (18.52). Оскільки

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi = 2\pi \delta_{mm'}, \quad (18.53)$$

то для того, щоб (18.52) був відмінним від нуля, необхідно, щоб $m' = m$. Покладемо далі собі $\cos \vartheta = x$, тоді

$$(lm \mid \cos \vartheta \mid l'm') = \delta_{mm'} \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \tilde{P}_l^m(x) \tilde{P}_{l'}^m(x) x dx. \quad (18.54)$$

Використовуючи рекурентні співвідношення (додаток № 4)

$$x \tilde{P}_l^m(x) = \frac{\sqrt{(l+1)^2 - m^2}}{\sqrt{4(l+1)^2 - 1}} \tilde{P}_{l+1}^m(x) + \frac{\sqrt{l^2 - m^2}}{\sqrt{4l^2 - 1}} \tilde{P}_{l-1}^m(x)$$

та ортонормованість поліномів \tilde{P}_l^m , одержимо

$$(lm \mid \cos \vartheta \mid l'm') = \delta_{mm'} \left\{ \frac{\sqrt{(l+1)^2 m^2}}{\sqrt{4(l+1)^2 - 1}} \delta_{l+1,l'} + \frac{\sqrt{l^2 - m^2}}{\sqrt{4l^2 - 1}} \delta_{l-1,l'} \right\}. \quad (18.55)$$

Бачимо, що елементи цієї матриці відмінні від нуля лише тоді, коли $m = m'$ та $l - l' = \pm 1$.

Для обчислення інтегралів (18.50) та (18.51) утворимо їх лінійну комбінацію:

$$(lm | \sin \vartheta e^{i\varphi} | l'm') = (lm | \sin \vartheta \cos \varphi | l'm') + i(lm | \sin \vartheta \sin \varphi | l'm'),$$

тоді, очевидно,

$$(lm | \sin \vartheta \cos \varphi | l'm') = \frac{1}{2}[(lm | \sin \vartheta e^{i\varphi} | l'm') + \overline{(l'm' | \sin \vartheta e^{i\varphi} | lm)}],$$

$$(lm | \sin \vartheta \sin \varphi | l'm') = \frac{1}{2i}[(lm | \sin \vartheta e^{i\varphi} | l'm') - \overline{(l'm' | \sin \vartheta e^{i\varphi} | lm)}].$$

Аналогічно до попереднього одержуємо:

$$\begin{aligned} (lm | \sin \vartheta e^{i\varphi} | l'm') &= \frac{1}{4\pi} \int \tilde{P}_l^m \tilde{P}_{l'}^{m'} e^{i(m'-m+1)\varphi} \sin^2 \vartheta d\vartheta d\varphi = \\ &= \delta_{m,m'+1} \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} (1-x^2)^{\frac{1}{2}} \tilde{P}_l^m \tilde{P}_{l'}^{m-1} dx. \end{aligned}$$

Використовуючи рекурентні спiввiдношення (додаток №4)

$$(1-x^2)^{\frac{1}{2}} \tilde{P}_{l'}^{m-1} = \frac{\sqrt{(l'+m)(l'+m+l)}}{\sqrt{4(l'+1)^2 - 1}} \tilde{P}_{l'+1}^m - \frac{\sqrt{(l'-m+l)(l'-m)}}{\sqrt{4l'^2 - 1}} \tilde{P}_{l'-1}^m,$$

ортонормованість функцій \tilde{P}_l^m та очевидні рівності типу

$$f(l') \delta_{l,l'-1} = f(l+1) \delta_{l,l'-1},$$

одержимо

$$\begin{aligned} (lm | \sin \vartheta e^{i\varphi} | l'm') &= \delta_{m-1,m'} \left[\frac{\sqrt{(l+m-1)(l+m)}}{\sqrt{4l'^2 - 1}} \delta_{l-1,l'} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sqrt{(l-m+1)(l-m+2)}}{\sqrt{4(l+1)^2 - 1}} \delta_{l+1,l'} \right], \end{aligned} \quad (18.56)$$

$$\begin{aligned} \overline{(l'm' | \sin \vartheta e^{i\varphi} | lm)} &= \delta_{m+1,m'} \left[\frac{\sqrt{(l+m+1)(l+m+2)}}{\sqrt{4(l+1)^2 - 1}} \delta_{l+1,l'} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sqrt{(l-m)(l-m-1)}}{\sqrt{4l^2 - 1}} \delta_{l-1,l'} \right]. \end{aligned} \quad (18.57)$$

Таким чином, матричні елементи для координат відмінні від нуля при таких умовах:

$$l' - l = \pm 1 \quad \begin{cases} m = m' \\ m' - m = \pm 1. \end{cases} \quad (18.58)$$

Правила відбору для орбітального квантового числа l єдині, а для магнітного квантового числа маємо два випадки; коли реалізується правило

$m = m'$, то одержуємо відмінний від нуля матричний елемент координати z , відповідне випромінювання, поляризоване по осі z . Коли реалізується правило $m' - m = \pm 1$, маємо випромінювання, поляризоване в площині xy .

Коли зовнішнє магнітне поле відсутнє, окрім матричні елементи не мають інтересу; важливо знати суми (18.47). Легко показати, що

$$\sum_{m,m'} |(lm | \cos \vartheta | l-1, m')|^2 = \frac{1}{3}l,$$

$$\sum_{m,m'} |(lm | \sin \vartheta \cos \varphi | l-1, m')|^2 = \sum_{m,m'} |(lm | \sin \vartheta \sin \varphi | l-1, m')|^2 = \frac{1}{3}l.$$

Для одержання відповідних сум при $l' = l+1$ треба в цих формулах замінити l на $l+1$.

Одержані правила відбору є вірними лише для дипольного випромінювання і згідно з наведеними вище міркуваннями не можуть мати універсального характеру, бо зміст правил відбору визначається як властивостями системи (у нас це був оптичний атомний електрон), так і характером збурення. Переходи, заборонені для даної системи при збуренні одного типу, можуть бути дозволеними при іншому характері збурення. Правила відбору у всіх наближеннях (дипольному, квадрупольному і т.д.) зв'язані з характером симетрії гамільтоніана, яка обумовлює певні властивості симетрії хвильових функцій системи. Це дозволяє в ряді випадків сформулювати правила відбору, виходячи лише із загальних теоретико-групових міркувань¹. Вивчення «заломлення» (зміни) правил відбору по спектрах реальних вибраючих чи випромінюючих систем дає матеріал для характеристики полів, що діють на окремі атоми і молекули². Наприклад, для так званого квадрупольного випромінювання, яке відповідає члену $\vec{\mathcal{D}}_{mn}$ в розкладі (18.23) (18.23a), одержуються інші правила відбору для орбітального квантового числа l : $l' = l, l \pm 2$ ($\vec{\mathcal{D}}_{mn}^2$ має два доданки, перший з яких описує квадрупольне електричне випромінювання з наведеним правилом відбору, а другий відповідає магнітному дипольному випромінюванню з правилами відбору $l' = l, m' = m \pm 1$; магнітне дипольне випромінювання одержується при переходах із зміною m).

§ 19. Теорія розсіяння світла атомними системами

Розвинуті нами методи є цілком достатніми для розгляду таких процесів взаємодії світла з атомною системою, при яких світло, взагалі кажучи, змінює напрям поширення та частоту. Виходячи з загальних міркувань принципу відповідності, розглянених у попередньому розділі в зв'язку з процесами вирання та випромінювання світла, ми будемо знову розглядати матрицю електричного моменту атомної системи, але ми визначимо її тепер на основі функцій, які враховують збурення станів атомної системи, викликане полем світлової хвилі³.

¹ З цього приводу див. літературу по застосуванню теорії груп у квантовій механіці, подану у додатку № 6.

² Ряд питань, зв'язаних з характером міжмолекулярного поля і його впливом на спектри, вивчався В. С. Міліянчуком, loc. cit.

³ O. Klein, Zs. f. Phys., 41, 407 (1927).

Запишемо гамільтоніан у формі (18.6):

$$H = H^0 + \frac{e}{mc}(\vec{A}\vec{p}) = H^0 - \frac{ieh}{mc}\vec{A}\vec{\nabla}. \quad (19.1)$$

де \vec{A} вектор-потенціал поля світлової хвилі.

Припустимо, що світло монохроматичне та що довжина хвилі набагато більша за розміри системи. Представимо вектор-потенціал у формі

$$\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{A}_0 e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} + \frac{1}{2}\vec{A}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \quad (19.2)$$

і будемо розглядати член $\frac{e}{mc}(\vec{A}\vec{p})$ як мале збурення.

Отже,

$$H = H^0 + U,$$

де

$$U = U_0 e^{i\omega t} + U_0^+ e^{-i\omega t} \quad (19.3)$$

(U_0^+ — оператор, спряжений до U_0). Хвильове рівняння матиме в цих позначеннях такий вигляд:

$$H^0\psi + (U_0 e^{i\omega t} + U_0^+ e^{-i\omega t})\psi - ih\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0. \quad (19.4)$$

Обмежуючись в далішому першим наближенням теорії збурень, покладемо

$$\psi = \psi^* + v + \omega, \quad (19.5)$$

де v та ω вважатимемо малими величинами першого порядку. Підстановка (19.5) у хвильове рівняння дає з точністю до членів першого порядку

$$H^0\psi^* + H^0v + H^0\omega + U_0 e^{i\omega t}\psi^* + U_0^+ e^{-i\omega t}\psi^* = ih\frac{\partial\psi^*}{\partial t} + ih\frac{\partial v}{\partial t} + ih\frac{\partial\omega}{\partial t}.$$

Цьому рівнянню можна задовольнити, якщо підкорити ψ^* , v та ω , відповідно, таким рівнянням:

$$H^0\psi^* - ih\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = 0, \quad (19.6a)$$

$$H^0v - ih\frac{\partial v}{\partial t} = -U_0 e^{i\omega t}\psi^*, \quad (19.6b)$$

$$H^0\omega - ih\frac{\partial\omega}{\partial t} = -U_0^+ e^{-i\omega t}\psi^*. \quad (19.6c)$$

Рівняння (19.6a) збігається з незбуреним, і його розв'язок відомий:

$$\psi^* = \psi_n^0 \exp\left(-\frac{i}{h}E_n t\right) \quad (19.7)$$

Як легко бачити, при цьому рівняння (19.6b) та (19.6c) можна задовольнити функціями вигляду

$$v = v_n^0 \exp\left[i\left(\omega - \frac{E_n}{h}\right)t\right], \quad (19.8)$$

$$\omega = \omega_n^0 \exp \left[i \left(\omega + \frac{E_n}{\hbar} \right) t \right],$$

причому для v_n^0 та ω_n^0 одержуємо такі рівняння:

$$\begin{aligned} H^0 v_n^0 - (E_n - \hbar\omega) v_n^0 &= -U_0 \psi_n^0, \\ H^0 \omega_n^0 - (E_n + \hbar\omega) \omega_n^0 &= -U_0^+ \psi_n^0. \end{aligned} \quad (19.9)$$

Розв'язки цих рівнянь ми одержимо звичайним шляхом у вигляді розкладів за системою власних функцій незбуреної задачі

$$v_n^0 = \sum_l a_{nl} \psi_l^0, \quad \omega_n^0 = \sum_l b_{nl} \psi_l^0. \quad (19.10)$$

Підставляючи ці розклади, матимемо

$$\begin{aligned} \sum_l a_{nl} (E_l - E_n + \hbar\omega) \psi_l^0 &= -U_0 \psi_n^0, \\ \sum_l b_{nl} (E_l - E_n - \hbar\omega) \psi_l^0 &= -U_0^+ \psi_n^0. \end{aligned} \quad (19.11)$$

Помножуючи (19.11) на $\bar{\psi}_k^0$ та інтегруючи по простору, одержуємо

$$a_{nk} = -\frac{(k \mid U_0 \mid n)}{E_k - E_n + \hbar\omega}, \quad b_{nk} = -\frac{(k \mid U_0^+ \mid n)}{E_k - E_n - \hbar\omega},$$

$$v_n^0 = -\sum_k \frac{(k \mid U_0 \mid n)}{E_k - E_n + \hbar\omega} \psi_k^0, \quad \omega_n^0 = -\sum_k \frac{(k \mid U_0^+ \mid n)}{E_k - E_n - \hbar\omega} \psi_k^0. \quad (19.12)$$

Для того, щоб поправки v та ω були малими, в сенсі теорії збурень, необхідно одержаний формальний розв'язок розглядати лише при умові

$$E_k - E_n \pm \hbar\omega \neq 0. \quad (19.13)$$

Отже, необхідною умовою застосування методу теорії збурень у поданій вище формі є умова відсутності резонансу $| \omega_{kn} | \neq \omega$. Для докладного запису знайдених розв'язків розкриємо вирази матричних елементів $(k \mid U_0 \mid n)$ та $(k \mid U_0^+ \mid n)$. Так, маємо

$$(k \mid U_0 \mid n) = \int \bar{\psi}_k^0 \left(\frac{e}{2mc} \vec{A}_0 e^{-i\vec{k}\vec{r}} \vec{p} \right) \psi_n^0 d\tau,$$

або, переходячи від вектора-потенціалу до вектора електричного поля

$$(\vec{\mathfrak{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad \vec{A}_0 = \frac{ic}{\omega} \vec{\mathfrak{E}}_0, \quad \vec{A}_0 = -\frac{ic}{\omega} \vec{\mathfrak{E}}_0),$$

$$(k \mid U_0 \mid n) = \frac{ie}{2m\omega} \vec{\mathfrak{E}}_0 \int \bar{\psi}_k^0 e^{-i\vec{k}\vec{r}} \vec{p} \psi_n^0 d\tau. \quad (19.14)$$

У прийнятих умовах, коли довжина хвилі велика у порівнянні з розмірами атомної системи, ми можемо обмежитись дипольним наближенням, що дає

$$(k \mid U_0 \mid n) = \frac{ie}{2m\omega} \vec{\mathfrak{E}}_0 \int \bar{\psi}_k^0 \vec{p} \psi_n d\tau = \frac{ie}{2m\omega} \vec{\mathfrak{E}}_0 (k \mid \vec{p} \mid n). \quad (19.15)$$

Використовуючи відомий зв'язок гейзенбергівських матричних елементів оператора імпульсу та оператора радіус-вектора (для вільного електрона, бо ми відкидаємо члени порядку квадрата вектора-потенціалу).

$$(k \mid \vec{p} \mid n) = im\omega_{kn}(k \mid \vec{r} \mid n),$$

одержимо остаточно

$$(k \mid U_0 \mid n) = \frac{\omega_{kn}}{2\omega} (\vec{\mathfrak{E}}_0 \vec{D}_{kn}), \quad (19.16)$$

де ω_{kn} — борівська частота, ω — частота падаючого світла, а \vec{D}_{kn} — матричний елемент оператора дипольного моменту.

Відповідно,

$$(k \mid U_0^+ \mid n) = -\frac{\omega_{kn}}{2\omega} (\vec{\mathfrak{E}}_0 \vec{D}_{kn}). \quad (19.17)$$

Шуканий розв'язок може бути записаний у формі

$$\psi_n(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} (\psi_n^0 + v_n^0 e^{i\omega t} + \omega_n^0 e^{-i\omega t}), \quad (19.18)$$

де

$$v_n^0 = - \sum_k \frac{\omega_{kn} (\vec{\mathfrak{E}}_0 \vec{D}_{kn})}{2\omega h(\omega_{kn} + \omega)} \psi_k^0, \quad \omega_n^0 = \sum_k \frac{\omega_{kn} (\vec{\mathfrak{E}}_0 \vec{D}_{kn})}{2\omega h(\omega_{kn} - \omega)} \psi_k^0. \quad (19.19)$$

Визначимо тепер елементи гейзенбергівської матриці дипольного моменту системи на базі функцій $\psi_n(\vec{r}, t)$:

$$\begin{aligned} \int \bar{\psi}_m \vec{D} \psi_n d\tau &= e^{i\omega_{mn} t} \int \bar{\psi}_m^0 \vec{D} \psi_n^0 d\tau + e^{i(\omega_{mn} + \omega) t} \int (\bar{\psi}_m^0 \vec{D} v_n^0 + \\ &+ \bar{\omega}_m^0 \vec{D} \psi_n^0) d\tau + e^{i(\omega_{mn} - \omega) t} \int (\bar{\psi}_m^0 \vec{D} \omega_n^0 + \bar{v}_m^0 \vec{D} \psi_n^0) d\tau, \end{aligned} \quad (19.20)$$

де ми зберегли всі члени до першого порядку малості включно. Позначивши

$$\int \bar{\psi}_m \vec{D} \psi_n d\tau = \vec{P}_{mn},$$

маємо

$$\vec{P}_{mn} = \vec{D}_{mn} e^{i\omega_{mn} t} + \frac{1}{2} \vec{C}_{mn} e^{i(\omega_{mn} + \omega) t} + \frac{1}{2} \vec{C}_{mn}^+ e^{i(\omega_{mn} - \omega) t}, \quad (19.21)$$

де

$$\begin{aligned} \vec{C}_{mn} &= 2 \int \bar{\psi}_m^0 \vec{D} v_n^0 d\tau + 2 \int \bar{\omega}_m^0 \vec{D} \psi_n^0 d\tau, \\ \vec{C}_{mn}^+ &= 2 \int \bar{\psi}_m^0 \vec{D} \omega_n^0 d\tau + 2 \int \bar{v}_m^0 \vec{D} \psi_n^0 d\tau, \end{aligned} \quad (19.22)$$

або, після підстановки виразів для v_n^0 та ω_n^0 (19.19),

$$\vec{C}_{mn} = \sum_k \frac{\omega_{km}(\vec{\mathfrak{E}}_0 \vec{D}_{mk})}{h\omega(\omega_{km} - \omega)} \vec{D}_{kn} - \sum_k \frac{\omega_{kn}(\vec{\mathfrak{E}}_0 \vec{D}_{kn})}{h\omega(\omega_{kn} + \omega)} \vec{D}_{mk}, \quad (19.23)$$

причому $\vec{C}_{mn}^+ = \vec{C}_{nm}$.

Розглянемо спочатку діагональні елементи \vec{P}_{nn} для того, щоб виділити когерентне розсіяння:

$$\vec{P}_{nn} = \vec{D}_{nn} + \frac{1}{2} \vec{C}_{nn} e^{i\omega t} + \frac{1}{2} \vec{C}_{nn}^+ e^{-i\omega t}. \quad (19.24)$$

Перший доданок у правій частині \vec{D}_{nn} не залежність від часу і репрезентує середній дипольний момент системи в стані ψ_n^0 . Цей член не відіграє ролі у розсіянні. Індексований полем момент

$$\vec{P}'_{nn} = \vec{P}_{nn} - \vec{D}_{nn} = Re \left\{ \vec{C}_{nn} e^{i\omega t} \right\} \quad (19.25)$$

коливається з частотою падаючого світла і є аналогом індукованого моменту класичної теорії. Цей член описує когерентне розсіяння-дисперсію.

Компоненти вектора \vec{P}'_{nn} легко записати у вигляді лінійних форм від компонент діючого поля:

$$(\vec{P}'_{nn})_i = Re \left\{ \sum_j (\beta_{ij})_n \mathfrak{E}_{0j} e^{i\omega t} \right\}, \quad (19.26)$$

де

$$(\beta_{ij})_n = \sum_k \frac{\omega_{kn}}{\omega} \left\{ \frac{(\vec{D}_{nk})_j (\vec{D}_{kn})_i}{h(\omega_{kn} - \omega)} - \frac{(\vec{D}_{kn})_j (\vec{D}_{nk})_i}{h(\omega_{kn} + \omega)} \right\}. \quad (19.27)$$

Сукупність величин $(\beta_{ij})_n$ визначає тензор поляризованості атомної системи в даному стані (n) ($(\beta_{ij})_n = \overline{(\beta_{ji})_n}$).

Оскільки в загальному випадку $(\beta_{ik})_n$ є числа комплексні, фаза та напрям індукованого моменту не збігаються з фазою та напрямом світлового поля $\vec{\mathfrak{E}}$. Якщо β_{ik} дійсні, то фази співпадають і можна писати

$$(\vec{P}'_{nn})_i = \sum_{k=1}^3 (\beta_{ik})_n \mathfrak{E}_k, \quad (19.28)$$

де $\vec{\mathfrak{E}}$ — дійсний вектор електричного поля.

Розглянемо частинний випадок

$$(\beta_{ik})_n = \beta_n \delta_{ik}$$

коли і фази і напрям співпадають. Враховуючи, що при цьому

$$|(\vec{D}_{nk})_x|^2 = |(\vec{D}_{nk})_y|^2 = |(\vec{D}_{nk})_z|^2 = \frac{1}{3} |\vec{D}_{nk}|^2,$$

з (19.27) легко одержуємо

$$\beta_n = (\beta_{ii})_n = \frac{2}{3h} \sum_k \frac{\omega_{kn} |\vec{D}_{kn}|^2}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}. \quad (19.29)$$

Класична теорія дисперсії та сила осцилятора

Ряд успіхів класичної теорії дисперсії був зв'язаний з моделлю атомної системи як системи, в якій електрони зв'язані квазіпружною силою з деяким центром, тобто розглядалися як сукупність гармонічних осциляторів з власними частотами ω_k , які під впливом зовнішнього періодичного поля світлової хвилі виконують вимушенні коливання.

Теорія, побудована на цих уявленнях, приводить, як відомо, до формули для поляризованості атомної системи такого вигляду:

$$\beta = \frac{e^2}{m} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad (19.30)$$

де ω_k — власна частота k -го осцилятора, а величини f_k мають зміст кількостей осциляторів відповідного типу.

Порівняння з досвідом показало, що класична формула якісно вірно передає залежність β від частоти світлової хвилі ω , але для кількісно задовільних результатів виявилося необхідним розглядати для «сили осцилятора» f_k значення, менші від одиниці, а в деяких випадках і $f_k < 0$, що знаходиться у суперечності зі змістом числа f_k , який в них вкладає класична теорія.

При взаємодії світла з речовиною, завдяки високій частоті падаючого випромінювання, в поляризації бере участь лише складова «електронного зміщення», тобто має місце відоме співвідношення теорії Максвелла між діелектричною проникливістю ϵ та показником заломлення n : $\epsilon = \sqrt{n}$. В цьому випадку вектор поляризації речовини дорівнює

$$\vec{P} = \nu \beta \vec{\mathfrak{E}}_{ef},$$

де $\nu = \frac{N}{V}$ — густина частинок, а $\vec{\mathfrak{E}}_{ef}$ — поле, що діє на окрему молекулу (тобто те поле, яке ми розглядали і позначили $\vec{\mathfrak{E}}$). З рівнянь електродинаміки ізотропного середовища: $\vec{D} = \vec{\mathfrak{E}} + 4\pi \vec{P}$, $\vec{D} = \epsilon \vec{\mathfrak{E}}$ маємо

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{\mathfrak{E}},$$

де $\vec{\mathfrak{E}}$ — середнє макроскопічне поле в діелектрику. Обмежуючись розглядом газів, ми можемо застосувати формулу Лорентца для зв'язку $\vec{\mathfrak{E}}_{ef}$ та $\vec{\mathfrak{E}}$:

$$\vec{\mathfrak{E}}_{ef} = \vec{\mathfrak{E}} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}$$

і тоді легко одержуємо з наведеної сукупності співвідношень відому формулу Лорентца — Лоренца (або Клаузіуса — Мосотті):

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \nu \beta.$$

Для газів невеликої густини можна наблизено покласти в знаменнику лівої частини $\epsilon + 2 \approx 3$ і, оскільки при високих частотах світлового поля $\epsilon = \sqrt{n}$, одержимо

$$n^2 - 1 = 4\pi \nu \beta.$$

Отже, класична дисперсійна формула має вигляд

$$n^2(\omega) = 1 + \frac{4\pi\nu e^2}{m} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2}. \quad (19.31)$$

Відповідна квантовомеханічна формула записується з допомогою (19.29) так:

$$n^2(\omega) = 1 + \frac{4\pi\nu e^2}{m} \sum_k \frac{f_{kl}}{\omega_{kl}^2 - \omega^2},$$

де квантовомеханічна сила осцилятора f_{kl} визначається виразом

$$f_{kl} = \frac{2m}{3e^2 h} |\vec{D}_{kl}|^2 \omega_{kl}. \quad (19.32)$$

Сили осциляторів f_{kl} можна обчислити, якщо відомі хвильові функції стаціонарних станів незбуреної атомної системи. На відміну від класичних f_k для квантових сил осциляторів з обчислення одержуються у згоді з досвідом, величини менші за одиницю і їх знак регулюється знаком ω_{kn} ¹. Ці загальні результати, які в прямий спосіб одержуються в квантовій механіці і описують повністю як додатну дисперсію ($f_{kn} > 0$), так і від'ємну ($f_{kn} < 0$), не могли бути одержані в класичній моделі і в старій квантовій теорії (Крамерс, Ладенбург, Гейзенберг)² вимагали в кожному разі спеціальних припущень.

Комбінаційне розсіяння

Тепер розглянемо недіагональні елементи матриці електричного моменту (19.21):

$$\vec{P}_{mn} = \vec{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t} + \frac{1}{2} \vec{C}_{mn} e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} + \frac{1}{2} \vec{C}_{mn}^+ e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}, \quad (19.33)$$

спираючись на принцип відповідності. Перший член визначає собою вже відоме нам випромінювання або вбирання світла при переході з одного незбуреного стану E_m до іншого з енергією E_n ($E_m \rightleftharpoons E_n$). Два останні члени описують випромінювання з комбінованими частотами, тобто так зване комбінаційне розсіяння. За принципом відповідності, інтенсивність розсіяного світла ми можемо визначити як інтенсивність випромінювання відповідного осцилятора:

$$\begin{aligned} J_+ &= (\omega_{mn} + \omega)^4 \frac{|\vec{C}_{mn}|^2}{3c^3}, \\ J_- &= (\omega_{mn} - \omega)^4 \frac{|\vec{C}_{mn}^+|^2}{3c^3}. \end{aligned} \quad (19.34)$$

За існуючою термінологією, діагональні матричні елементи електричного моменту називають моментами станів, а недіагональні - моментами

¹ Експериментально від'ємна дисперсія відкрита Ладенбургом (R. Ladenburg, Zs. f. Phys. 65, 167, 189 (1930)).

² R. Ladenburg, Zs. f. Phys. 4, 451 (1921); H. A. Kramers, Nature, Zond., 113, 673 (1924); H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Zs. f. Phys. 31, 681 (1925).

переходів. Ми бачимо, що у незбуреній атомній системі моменти станів не залежать від часу і лише моменти переходів дають випромінювання.

У збуреній системі випромінювання зв'язане як з моментами станів, так і з моментами переходів. Моменти станів в цьому разі визначають випромінювання з частотою, рівною частоті падаючого світла (моменти \vec{P}'_{nn}), тобто когерентне або релеевське розсіяння. Моменти переходів у збуреній системі, крім частини, яка відповідає звичайному випромінюванню з борівською частотою ω_{mn} , містять члени, які описують випромінювання зі зміненими частотами $\omega_{mn} + \omega, \omega_{mn} - \omega$ і визначають комбінаційне розсіяння. Це розсіяння некогерентне, бо завдяки різним частотам падаючого та розсіяного випромінювання між ними не існує фазових співвідношень.

Можливість такого некогерентного розсіяння була теоретично встановлена ще до квантової механіки у 1923 р. Сmekalem¹ на основі загальних уявлень про квантові властивості атомних систем та світлові кванти.

Розглянемо зіткнення кванта $\hbar\omega$ з атомом, який перебуває в нормальному стаціонарному стані E_n . При цьому частина енергії кванта може іти на збудження атома зі стану E_n до стану $E_m (E_m > E_n)$ і розсіяний квант буде мати енергію

$$\hbar\omega' = \hbar\omega - (E_m - E_n) \quad (19.35)$$

і частоту

$$\omega' = \omega - \omega_{mn} \quad (\omega > \omega_{mn} > 0).$$

Якщо ж атом є у збудженному стані E_m , то поле випромінювання може одержати енергію від атома, який переходить при цьому до нижчого стану E_n , тобто в цьому разі баланс енергії дає

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= \hbar\omega + (E_m - E_n), \\ \omega' &= \omega + \omega_{mn}, \quad \omega_{mn} > 0. \end{aligned} \quad (19.36)$$

Відповідні процеси графічно зображені за Сmekalem на рис. 19 і 20.

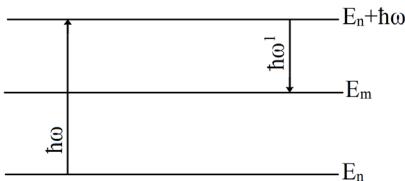


Рис. 19.

$$\omega' = \omega - \omega_{mn}$$

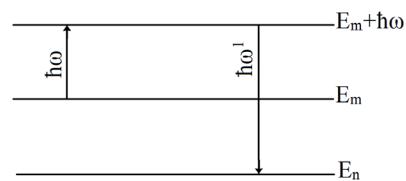


Рис. 20.

$$\omega' = \omega + \omega_{mn}$$

На першому рисунку зображений процес, який веде до виникнення червоної компоненти, а на другому — до фіолетової компоненти розсіяння (стоксові та антистоксові). Для оцінки абсолютних інтенсивностей треба, відповідно, помножити J_+ та J_- на N_m та N_n . Процес, що веде до антистоксової компоненти, буде завжди слабший, бо він пропорційний до кількості збуджених атомних систем N_m .

Кількісно дослідити питання про інтенсивність комбінаційного розсіяння можна в зв'язку з відповідними правилами відбору. Матричні елементи \vec{C}_{mn}

¹A. Smekal, Naturwiss. 11, 873 (1923).

містять добутки матричних елементів дипольного моменту, вирахуваних на незбурених функціях, і тому існує певна залежність між інтенсивністю спонтанних переходів та інтенсивностями при комбінаційному розсіянні. В зв'язку з цим зсув частот у комбінаційному розсіянні, тобто частоти ω_{mn} не ϵ , взагалі кажучи, борівськими частотами спонтанного дипольного випромінювання. Легше всього проілюструвати це на прикладі гармонічного осцилятора. Правила відбору для дипольного випромінювання гармонічного осцилятора дозволяють спонтанні переходи лише зі зміною квантового числа на одиницю; отже, вирази типу

$$(\vec{D}_{mk})_i (\vec{D}_{kn})_i,$$

що входять у \vec{C}_{mn} , відмінні від нуля, коли

$$k = \begin{cases} m+1 & \text{i} \\ m-1 & \end{cases} \quad n = \begin{cases} m+2 \\ m \\ m-2, \end{cases} \quad (19.37)$$

але в цьому разі \vec{D}_{mn} , який визначає звичайне дипольне випромінювання, обертається в нуль. Отже, якщо частота ω_{mn} дозволена як частота лінії випромінювання або вбирання, то вона заборонена як частота зсуву у комбінаційному розсіянні, і навпаки.

Якщо ж правила відбору не є такими жорсткими, як це, наприклад, має місце для ангармонічного осцилятора, і дозволеними є також спонтанні переходи зі зміною квантового числа на ± 2 , хоч і з меншою імовірністю, то категоричність сформульованого взаємовиключення зникає. Вплив правил відбору залишається в тому, що встановлюється певна відповідність між інтенсивностями: сильні лінії вбирання відповідають слабким лініям комбінаційного розсіяння, і навпаки.

Загальне правило для можливості існування комбінаційного розсіяння можна сформулювати так: повинні існувати один або декілька рівнів k , які можуть комбінувати з рівнями m та n .

Не заглиблюючись далі в теорію комбінаційного розсіяння, зауважимо таке. В нашому розгляді, на підставі принципу відповідності, факт, що розсіюються лише додатні частоти $\omega_{mn} > 0$, не впливає автоматично, а є наслідком детального аналізу за допомогою закону збереження енергії (див. (19.35) та (19.36)).

У послідовній квантовій теорії взаємодії атомних систем з квантованим полем випромінювання цей факт і ряд інших важливих особливостей знаходить своє внутрішнє пояснення. Розгляд дисперсії та комбінаційного розсіяння в цій теорії побудований на представлений процесу розсіяння як сукупності двох одночасних процесів: вбирання первісного кванта з імпульсом $\hbar\vec{k}$ та випромінювання вторинного кванта з імпульсом $\hbar\vec{k}'$. При цьому, якщо атомна система залишається у початковому стані, ми одержуємо когерентне розсіяння, а коли вона переходить у деякий інший стан, одержуємо комбінаційне розсіяння.

Докладний розгляд відповідних питань можна знайти у книзі Плачека¹.

Застосований нами метод збурень не дозволяє розглянути так зване резонансне розсіяння. Умова $|\omega_{mn}| \neq \omega$ має фактично той зміст, що ми

¹Г. Плачек, Релеевское рассеяние и Раман-эффект, Хар'ков, ДНТВУ (1934)

повинні обмежетись розглядом частот падаючого випромінювання, далеких від області вбирання. Причина такого обмеження теорії полягає в тому, що ми розглядали збуджені стани як стаціонарні стани, залежність яких від часу визначається множником $e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$. В дійсності ці стани є лише квазистаціонарними, бо завдяки взаємодії з електромагнітним полем завжди існує скінченна імовірність переходу атомної системи в основний стан. Квазистаціонарні стани даного типу можна формально описати, якщо власне значення енергії E_n у часовому множнику заступити комплексним числом, так що

$$\psi_n \sim e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - \frac{1}{2}i\Gamma_n)t}, \text{ де } \Gamma_n > 0. \quad (19.38)$$

Імовірність знаходження атомної системи у збудженному стані $|\psi_n|^2$ згасає за законом $\exp(-\Gamma_n t)$, з якого визначається фізичний зміст величини Γ_n . Ця величина повинна дорівнювати імовірності випромінювання, або величині, оберненій до часу життя τ_n атомної системи у збудженному стані.

Одержані нами формули можна застосувати до випадку частоти ω , близької до резонансної, відкинувши всі члени, крім того, який відповідає резонансу, та замінивши в цьому члені E_n на $E_n - \frac{i\hbar}{2}\Gamma_n$.

Експериментальне відкриття комбінаційного розсіяння належить Раману та Крішнану¹ в рідинах та газах і Мандельштаму та Ландсбергу² на кристалах. Індійські та радянські вчені, незалежно одні від одних та незалежно від передбачень Смекаля, відкрили цей ефект на різних об'єктах. У дослідах Рамана та Крішнана ω_{mn} виступали як частоти власних коливань молекул, а у дослідах Мандельштама та Ландсберга це були частоти коливань кристалічної гратки кристала. При тепловому збудженні у стані статистичної рівноваги кількість збуджених коливних станів зростає з температурою

$$N_m \sim \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{mn}}{kT}} - 1}$$

і інтенсивність антистокових компонент також повинна зростати з температурою. Висновки теорії в різних своїх частинах добре узгоджуються з досвідом. Як відомо, власні коливання молекул визначаються їх структурою; тому дослідження спектра власних частот ω_{mn} є засобом дослідження молекулярної структури. Аналогічний зв'язок характерний і для кристалів. Частоти власних коливань молекул лежать в інфрачервоній частині спектра, і безпосереднє їх спостереження утруднене. Метод комбінаційного розсіяння відображає ці коливання на шкалу видимих частот (з урахуванням особливостей, зв'язаних з правилами відбору, обговореними вище), і все це обумовлює велике значення комбінаційного спектрального аналізу як галузі спектроскопії.

¹C. V. Raman and K. S. Krishnan, Nature, Lond., **121**, 501, 711 (1928); C. V. Raman, ibid. **121**, 619 (1928).

²G. Landsberg and L. Mandelstam, Naturwiss., **16**, 557, 772 (1928).

Розділ VII

КВАЗІКЛАСИЧНЕ НАБЛИЖЕННЯ

§ 20. Хвильове рівняння квантової механіки та класичне рівняння Гамільтони — Якобі

При побудові квантової механіки виникає важлива задача вияснення співвідношення між квантовомеханічною проблемою власних значень та класичною фізигою, а якщо мова йде про власні значення енергії, то також і про співвідношення між квантовою механікою та теорією Бора.

Щоб прослідкувати ці зв'язки, розглянемо хвильове рівняння квантової механіки та відоме класичне рівняння Гамільтони — Якобі. Останнє, для випадку руху одної частинки в полі з силовою функцією $U(\vec{r}, t)$ має вигляд

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right)^2 + U(x_1, x_2, x_3, t), \quad (20.1)$$

або

$$\frac{\partial S}{\partial t} = H \left(\frac{\partial S}{\partial x}, \frac{\partial S}{\partial y}, \frac{\partial S}{\partial z}, x, y, z, t \right), \quad (20.2)$$

де S — функція дій, визначена так, що $\vec{p} = -\operatorname{grad} S$, а H — функція Гамільтона. Коли функція Гамільтони не залежить явно від часу, то вона дорівнює енергії, отже тоді $\frac{\partial S}{\partial t} = E$, звідки

$$S = Et - S_0(x, y, z). \quad (20.3)$$

Ортогональні траекторії до поверхонь $S = \text{const}$ є траекторіями руху континууму екземплярів частинки. Для зображення руху одної частинки, тобто для виділення певної траекторії зі всієї сукупності їх, треба лише подати конкретні початкові умови — початкове положення та імпульс частинки.

При розгляді руху континууму екземплярів частинки (що відповідають різним x_0, y_0, z_0) має місце рівняння непереривності

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0, \quad (20.4)$$

де ρ — густина континууму, а v — швидкість частинки. Оскільки, за визначенням,

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} = -\frac{1}{m} \vec{\nabla} S,$$

то це рівняння переписується у такому вигляді:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{m} \left(\vec{\nabla} \rho \vec{\nabla} S + \rho \Delta S \right) \quad (20.5)$$

Після цього нагадування розглянемо хвильове рівняння

$$ih\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi, \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r}, t) \quad (20.6)$$

і зробимо в ньому формальну підстановку

$$\psi = e^{-\frac{i}{\hbar}S}, \quad (20.7)$$

де S – шукана функція. Виконуючи відповідні операції, одержимо з (20.6)

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 \right\} + U(x, y, z, t) + \frac{ih}{2m} \Delta S. \quad (20.8)$$

Маючи на увазі квазікласичний випадок, застосуємо запропонований незалежно Бріллюеном та Вентцелем розклад шуканої функції S за степенями h^1 . Фізичне обґрунтування цього розкладу випливає вже з того, що при $h \rightarrow 0$ квантовомеханічний розгляд переходить у класичний. У строгому розумінні розклад такого типу не є збіжним і не може репрезентувати точного розв'язку задачі² (асимптотичний розклад), але перші наближення, здобуті в такий спосіб, можуть давати добру апроксимацію розв'язку при певних умовах. Отже, запишемо

$$S = S^{(0)} + (ih)S^{(1)} + (ih)^2S^{(2)} + \dots \quad (20.9)$$

Підстановка розкладу у (20.8) приводить до системи рівнянь, кожне з яких відповідає певному порядку відносно степеня h :

$$\frac{\partial S^{(0)}}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left\{ \left(\frac{\partial S^{(0)}}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S^{(0)}}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial S^{(0)}}{\partial z} \right)^2 \right\} + U(x, y, z, t), \quad (20.10)$$

$$\frac{\partial S^{(1)}}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left\{ 2\vec{\nabla}S^{(0)}\vec{\nabla}S^{(1)} + \Delta S^{(0)} \right\}, \quad (20.11)$$

Перше рівняння співпадає з рівнянням Гамільтона — Якобі, а друге має зміст рівняння непереривності. Останнє легко перевірити. Густота імовірності знаходження частинки в оточенні точки x, y, z є

$$\rho = |\psi|^2 + \exp(2S^{(1)} + \dots).$$

Отже

$$\vec{\nabla} \rho = 2 \vec{\nabla} S^{(1)} e^{2S^{(1)}}$$

в прийнятому наближенні. З другого боку,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 2 \frac{\partial S^{(1)}}{\partial t} e^{2S^{(1)}}$$

¹L. Brillouin, C. R., 183, 24 (1926); I. de Phys., 7, 353 (1926); G. Wentzelt, Zs. f. Phys., 38, 518 (1926).

²G. O. Birkhoff, Bull. Am. Math. Soc., 39, 696 (1933); R. E. Langer, ibid, 40, 545 (1934).

Помноживши (20.11) на $2e^{2S^{(1)}}$, взявши до уваги знайдені вирази, і те, що в цьому наближенні $\vec{\nabla} S = \vec{\nabla} S^{(0)}$ ми одержимо рівняння (20.5).

Критерієм придатності наближення буде умова малості відкиненого в нульовому наближенні члена $\frac{ih}{2m} \Delta S^{(0)}$ у порівнянні зі збереженими:

$$\left| \vec{\nabla} S^{(0)} \right|^2 \gg \left| ih \Delta S^{(0)} \right|, \quad (20.12)$$

або

$$p^2 \gg h |\operatorname{div} \vec{p}|. \quad (20.13)$$

У одновимірному випадку, якщо ввести довжину хвилі де Бройля частинки

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

наш критерій запишеться у такому вигляді:

$$\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1. \quad (20.14)$$

Отже, довжина хвилі де Бройля повинна бути повільно змінною функцією координат. В цьому випадку хвильова функція $\psi(x)$ може бути наблизено визначена через класичну функцію дії $S^{(0)}$ та класичну густину $\rho^{(0)}$.

Оскільки відносно функції S не було зроблено обмежуючих припущень, ми можемо розглядати і комплексні $S^{(l)}$, що дозволяє застосовувати наше наближення і в класично не досяжних областях де $S^{(0)}$ уявне.

Метод Вентцеля — Крамерса — Бріллюена (ВКБ)¹

Будемо розглядати рівняння Шредінгера для одної частинки у одновимірному випадку:

$$\frac{h^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + (E - U(x))\psi = 0.$$

Підстановка (20.7) приводить нас до рівняння

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{dS}{dx} \right)^2 + \frac{ih}{2m} \frac{d^2S}{dx^2} = E - U(x), \quad (20.15)$$

а розклад (20.9) дає у нульовому наближенні

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{dS^{(0)}}{dx} \right)^2 = E - U(x), \quad (20.16)$$

звідки одержуємо

$$S^{(0)} = \pm \int \sqrt{2m(E - U(x))} dx = \pm \int p(x, E) dx, \quad (20.17)$$

¹L. Brillouin, C. R., 183, 24 (1926); J. de Phys., 7, 353 (1926); G. Wentzel, Zs. f. Phys., 38, 518 (1926); H. A. Kramers, Zs. f. Phys., 39, 828 (1926); H. Jeffreys. Proc. London Math. Soc. (2) 23, 428 (1923).

де $p(x, E)$ — класичний імпульс частинки. Критерій придатності наближення (20.13) або (20.14) має у нашому випадку вигляд

$$\frac{h}{p^2} \left| \frac{dp}{dx} \right| \ll 1$$

або

$$\frac{h}{p^2} \left| \frac{d}{dx} \left(\sqrt{2m(E - U(x))} \right) \right| = \frac{hm}{p^3} \left| \frac{dU}{dx} \right| \ll 1. \quad (20.18)$$

Ця нерівність вказує на те, що квазікласичне наближення вимагає певних властивостей потенціальної енергії та накладає умови на величину імпульсу. А саме, поблизу точок повороту, де $E = U(x)$ і $p = 0$, критерій (20.18) порушується.

Збираючи далі члени, що містять h у першому ступені, знаходимо у наступному — першому наближенні рівняння

$$\frac{dS^{(0)}}{dx} \cdot \frac{dS^{(1)}}{dx} + \frac{1}{2} \frac{dS^{(0)}}{dx^2} = 0,$$

звідки

$$\frac{dS^{(1)}}{dx} = - \left(\frac{d^2 S^{(0)}}{dx^2} \right) / 2 \frac{dS^{(0)}}{dx} = - \frac{1}{2p} \frac{dp}{dx}.$$

Інтегрування дає

$$S^{(1)} = -\frac{1}{2} \ln p(x). \quad (20.19)$$

Інтеграли у виразі для $S^{(0)}$ треба уявити собі як інтеграли з однією змінною межею в той час, коли друга межа є координатою відповідної точки повороту, оскільки розв'язки розглядаються у областях зліва і справа від точки повороту, де p обертається в нуль; у зв'язку з цим у формулі (20.19) відкинуто стало інтегрування.

У зв'язку з наведеними вище міркуваннями про збіжність розкладу за степенями h ми обмежимось врахуванням обчислених двох наближень.

Отже, хвильова функція у квазікласичному наближенні може бути записана так:

$$\psi(x) = p^{-1/2} \left(c_1 e^{\frac{i}{h} \int pdx} + c_2 e^{-\frac{i}{h} \int pdx} \right). \quad (20.20)$$

Границні умови Крамерса — Джефріса (формули зв'язку)

Для побудови справжнього розв'язку в квазікласичному наближенні нам треба тепер визначити коефіцієнти лінійної комбінації (20.20). Нехай $x = x_1$ є точкою повороту. Припустимо, що при всіх $x < x_1$ маємо $U(x) > E$. Як ми знаємо, для одновимірного руху, фінітного хоча б з одного боку, стані є невиродженими, а хвильова функція невиродженого стану повинна бути дійсною. Якщо γ — довільне дійсне число, то вибір

$$c_1 = \frac{c}{2} e^{i\gamma}, \quad c_2 = \frac{c}{2} e^{-i\gamma}$$

приводить до розв'язку:

$$\psi(x) = cp^{-1/2} \cos \left(\frac{1}{h} \int_{x_1}^x pdx + \gamma \right). \quad (20.21)$$

який описує дійсну стоячу хвилю. Параметр γ ми визначимо із спеціальної умови, щоб поблизу x_1 , де наше наближення перестає бути чинним, функція (20.21) переходила в точний розв'язок рівняння Шредінгера, який обертається в нуль при $x \rightarrow -\infty$.

Розглянемо область поблизу точки повороту та розкладемо потенціальну енергію частинки в цій області за степенями $x - x_1$, обмежившись лінійною апроксимацією¹:

$$U(x) = E - k(x - x_1). \quad (20.22)$$

Якщо апроксимація (20.22) є застосовною в області, де квазікласичне наближення не дійсне, то точний розв'язок рівняння Шредінгера з апроксимованим потенціальним членом може бути використаний для співставлення з квазікласичним для задоволення граничної умови. Рівняння Шредінгера при лінійній апроксимації (20.22) має вигляд

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} k \xi \psi = 0, \quad \xi = x - x_1,$$

або

$$\frac{d^2\psi}{d\eta^2} + \eta \psi = 0,$$

де $\eta = \xi \left(\frac{2mk}{\hbar^2} \right)^{1/3}$.

Скінчений при всіх x розв'язок цього рівняння є

$$\psi(\eta) = C \Phi(-\eta), \quad (20.23)$$

де

$$\Phi(\eta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \cos \left(\frac{z^3}{3} + z\eta \right) dz$$

так звана функція Ейрі, а C — нормувальна стала. Для $\psi(\eta)$ одержуються асимптотичні вирази:

$$\psi(\eta) \approx \frac{C}{2|\eta|^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}|\eta|^{3/2}} \quad (20.24)$$

для великих за абсолютною величиною від'ємних η , та

$$\psi(\eta) = \frac{C}{\eta^{1/4}} \cos \left(\frac{2}{3}\eta^{3/2} - \frac{\pi}{4} \right) \quad (20.25)$$

для великих додатних η .

Якщо рух квазікласичний майже у всій області, то завжди існують такі ξ , для яких є вірними лінійна апроксимація (20.22) і, одночасно, щойно наведені асимптотичні представлення.

Повертаючись до змінної ξ та помітивши, що

$$\int_{x_1}^x p dx = \int_0^\xi p d\xi = \frac{2}{3} \sqrt{2mk} \xi^{3/2}, \quad \text{бо} \quad p = \sqrt{2m(E - U)} = \sqrt{2mk} \xi^{1/2},$$

¹Строгий розгляд цієї проблеми був найбільш повно поданий Кімблом (E. C. K e m b l e, Phys. Rev., 48, 549 (1935)).

одержуємо

$$\psi(x) = Cp^{-1/2} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x pdx - \frac{\pi}{4} \right). \quad (20.26)$$

Порівнюючи цю функцію з функцією квазікласичного наближення, ми бачимо, що вони співпадають при $\gamma = -\frac{\pi}{4}$. Отже, (20.26) визначає функцію квазікласичного наближення в області, де $U(x) < E$ (в нашому випадку з правого боку від точки повороту)¹.

В області, де $U(x) > E$, $p(x)$ чисто уявна величина і замість (20.20) ми матимемо

$$\psi(x) = |p|^{-1/2} (C'_1 e^{-\frac{1}{\hbar} \int |p| dx} + C'_2 e^{\frac{1}{\hbar} \int |p| dx}). \quad (20.27)$$

Забезпечуючи правильну поведінку на безмежності, ми відкидаємо зростаючий член і при $x < x_1$ маємо дійсну функцію

$$\psi(x) = C' |p|^{-1/2} e^{-\frac{1}{\hbar} \left| \int_{x_1}^x pdx \right|}.$$

Константа C' визначається шляхом зв'язування знайденого виразу з асимптотичним представленням точного розв'язку (20.24), що дає $C' = C/2$. Отже, в області $x < x_1$ квазікласична функція є

$$\psi(x) = \frac{C}{2} |p|^{-1/2} e^{-\frac{1}{\hbar} \left| \int_{x_1}^x pdx \right|}. \quad (20.28)$$

Особливий випадок граничних умов буде тоді, коли область, де $U(x) < E$, обмежена нескінченно високою потенціальною стінкою. В цьому випадку при $x = x_1$ хвильова функція повинна обертатись в нуль. Цій умові можна задоволити, обравши фазу квазікласичної функції γ рівною нулю.

Розглянуте квазікласичне наближення повинно дати нам можливість встановити зв'язок між рівнянням Шредінгера та правилами квантування старої квантової теорії Бора—Зоммерфельда.

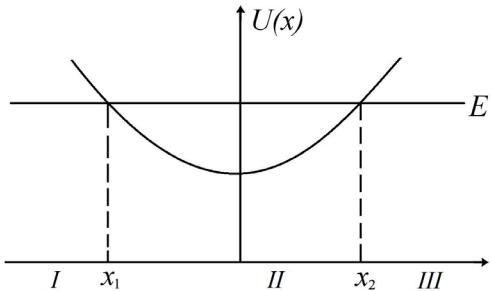


Рис. 21.

Правила квантування

Розглянемо рух частинки в області, обмеженій двома точками повороту x_1 та x_2 , між якими $U(x) < E$, і будемо вважати, що зовні цієї області всюди $U(x) > E$ (рис. 21).

При цих умовах, як відомо, енергетичний спектр буде дискретним. Границі умови для точки x_1 визначають функцію в області II у формі

$$Cp^{-1/2} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x pdx - \frac{\pi}{4} \right), \quad (20.29)$$

¹Неоднозначність у виборі γ , тобто можливість покласти $\gamma = -\frac{\pi}{4} + n\pi$, де n — довільне ціле число, не має фізичного значення.

в той час, коли умови в точці x_2 приводять для тої ж області II до функції

$$C' p^{-1/2} \cos \left(\frac{1}{h} \int_{x_1}^{x_2} pdx - \frac{\pi}{4} \right), \quad (20.30)$$

Для того щоб ці функції співпадали у всій області II, повинні здійснюватись певні додаткові умови.

Перепишемо (20.30) так:

$$C' p^{-1/2} \cos \left(\frac{1}{h} \int_{x_1}^x pdx - \frac{\pi}{4} - \varphi \right), \quad \varphi = \frac{1}{h} \int_{x_1}^{x_2} pdx - \frac{\pi}{2}. \quad (20.31)$$

Тоді умова співпадання обох функцій, зважаючи на те, що інтеграл $\int_{x_1}^{x_2} pdx > 0$, полягає в тому, що φ повинно бути рівним нулю або цілому кратному π , або

$$2 \int_{x_1}^{x_2} pdx = \oint pdx = \left(n + \frac{1}{2} \right) 2\pi h, \quad (20.32)$$

де інтеграл у лівому боці означає інтеграл, взятий по повному періоду класичного руху. Формула (20.32) виражає одне з правил квантування Бора—Зоммерфельда з половинним квантовим числом¹.

З виразу квазікласичної функції (20.30) та умови (20.32) видно, що фаза її змінюється в інтервалі зміни $x(x_1, x_2)$ від $-\frac{\pi}{4}$ до $\frac{\pi}{4} + n\pi$, тобто косинус обертається в нуль n разів.

Таким чином, n є числом вузлів квазікласичної хвильової функції в області $x_1 \leq x \leq x_2$ і може нумерувати стаціонарні стани. Далі, оскільки віддалъ між сусіднimi вузлами за порядком величини співпадає з де-бройлівською довжиною хвилі, то при великих n ця довжина λ мала у порівнянні з розмірами області руху, що саме і відповідає квазікласичному наближенню.

Співвідношення між квантовомеханічною проблемою власних значень енергії та класичною механікою нещодавно аналізувалося в роботі Феньєша. В проблемі власних значень енергії співставлення імпульсу величині класичного типу \vec{S} формально веде до тих самих наслідків, що і введення оператора імпульсу $-ih\frac{\partial}{\partial x}$ при квантовомеханічному способі усереднення, чого може не бути в інших проблемах². Зауважимо, нарешті, що квазікласичне наближення може іноді давати достатнє наближення не тільки для високих n , але й для більш низьких n . Це, очевидно, має місце тоді, коли точна залежність $E(n)$ мало змінюється із зростанням n .

§ 21. Проходження крізь бар’єр у квазікласичному наближенні³

Розглянемо випадок потенціального бар’єра довільної форми, але відповідного до умов квазікласичного наближення (повільна зміна $U(x)$).

¹Дещо краще наближення може бути одержане при врахуванні дальших декількох членів асимптотичного ряду (20.9). Тоді для визначення рівнів одержується правило квантування, відмінне від (20.32) (I. L. Dunham, Phys. Rev., 41, 713, 721 (1932)).

²I. Fényes, Acta phys. Acad. scient. Hung. 4, 133 (1954); 9, 245 (1959).

³Виклад ряду питань цього розділу зроблено за схемою, поданою у книзі Л. Ландау, Е. Лифшица «Квантовая механика», ч. I, ГИТТЛ. М.—Л., 1948, гл. VII.

Оскільки ми маємо в даному випадку необмежений рух у двох напрямках (рис. 22), стани є двократно вироджені і функції не обов'язково дійсні.

Нехай функція у області III має вигляд біжутої хвилі ($U < E$):

$$\psi(x) = Cp^{-1/2}e^{\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x pdx - \frac{i\pi}{4}}. \quad (21.1)$$

Візьмемо хвильову функцію цього ж стану в області II ($x < x_2$) у вигляді

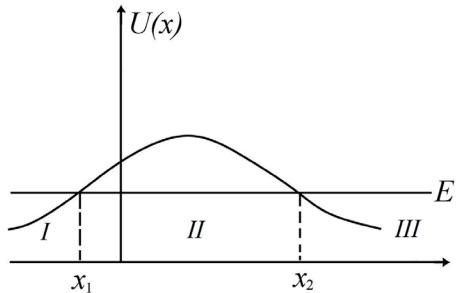


Рис. 22.

знехтувавши членом, що згасає із заглибленням у область II. Для визначення C' зауважимо таке. Між функціями

$$\psi(x) = \frac{p^{-1/2}}{2} \left\{ \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x pdx - \frac{i\pi}{4} \right] + \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x pdx + \frac{i\pi}{4} \right] \right\}, \quad x > x_2, \quad (21.3)$$

$$\psi(x) = \frac{|p|^{-1/2}}{2} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \left| \int_{x_2}^x pdx \right| \right\}, \quad x < x_2, \quad (21.4)$$

що утворюють єдиний розв'язок, встановлено відповідність. З другого боку, відомо, що між двома різними точними розв'язками ψ_1 та ψ_2 одновимірного рівняння Шредінгера має місце співвідношення

$$\psi_1 \psi'_2 - \psi_2 \psi'_1 = \text{const}, \quad \left(\psi' = \frac{d\psi}{dx} \right). \quad (21.5)$$

Розуміючи під ψ_1 розв'язок, визначений рівняннями (21.1), (21.2), а під ψ_2 розв'язок, визначений виразами (21.3), (21.4), одержимо:

$$\psi_1 \psi'_2 - \psi_2 \psi'_1 = -\psi_2^2 \left(\frac{\psi_1}{\psi_2} \right)' = -\frac{C'}{\hbar}$$

зліва від точки $x = x_2$ та

$$\psi_1 \psi'_2 - \psi_2 \psi'_1 = -\psi_1^2 \left(\frac{\psi_2}{\psi_1} \right)' = -\frac{iC}{\hbar}$$

з правого боку від $x = x_2$.

Прирівнюючи обидва вирази, одержуємо $C' = iC$.

Таким чином, шукана квазікласична функція має вигляд

$$\psi(x) = iC |p|^{-1/2} \exp \left\{ \frac{1}{\hbar} \left| \int_{x_2}^x pdx \right| \right\}, \quad x < x_2,$$

$$\psi(x) = Cp^{-1/2} \exp \left\{ \frac{i}{h} \int_{x_2}^x pdx - \frac{i\pi}{4} \right\}, \quad x > x_2. \quad (21.6)$$

Розглянемо тепер рух частинки на бар'єр зліва. Оскільки в квазікласичному випадку імовірність проходження повинна бути малою (досить широкий бар'єр), то ми можемо наблизено хвильову функцію в області I записати у вигляді, що відповідає майже непрозорій потенціальній стінці (скінченної висоти):

$$\psi(x) = \frac{2}{\sqrt{v}} \cos \left\{ \frac{1}{h} \int_{x_1}^x pdx + \frac{\pi}{4} \right\}. \quad (21.7)$$

Тут замість p у першому множнику введено $v = \frac{p}{m}$, а нормувальний множник відповідає рівній одиниці густині потоку імовірності у падаючій хвилі, бо

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{\frac{i}{h} \int_{x_1}^x pdx + \frac{i\pi}{4}} + \frac{1}{\sqrt{v}} e^{-\frac{i}{h} \int_{x_1}^x pdx - \frac{i\pi}{4}}, \quad (21.8)$$

де перший член описує падаючу, а другий — відбиту хвиллю в області I. З другого боку від точки повороту $x = x_1$, у області II, маємо функцію

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{|v|}} e^{-\frac{1}{h} \left| \int_{x_1}^x pdx \right|},$$

або

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{|v|}} e^{-\frac{1}{h} \left| \int_{x_1}^{x_2} pdx \right|} e^{\frac{1}{h} \left| \int_{x_2}^x pdx \right|}, \quad (21.9)$$

На підставі цього, використовуючи першу формулу (21.6), маємо

$$\frac{iC}{\sqrt{|v|}} e^{\frac{1}{h} \left| \int_{x_2}^x pdx \right|} = \frac{1}{\sqrt{|v|}} e^{-\frac{1}{h} \left| \int_{x_1}^{x_2} pdx \right|} e^{\frac{1}{h} \left| \int_{x_2}^x pdx \right|},$$

звідки

$$C = -e^{-\frac{1}{h} \left| \int_{x_1}^{x_2} pdx \right| + \frac{i\pi}{2}}, \quad (21.10)$$

і, за другою формулою (21.6), одержуємо функцію у області III

$$\psi(x) = -\frac{1}{\sqrt{v}} e^{-\frac{1}{h} \left| \int_{x_1}^{x_2} pdx \right|} e^{\frac{i}{h} \int_{x_2}^x pdx + \frac{i\pi}{4}}. \quad (21.11)$$

Обчислюючи за допомогою цієї функції густину потоку імовірності у області III, одержуємо

$$D = e^{-\frac{2}{h} \left| \int_{x_1}^{x_2} pdx \right|}. \quad (21.12)$$

Цей вираз дає коефіцієнт проходження, оскільки густина потоку у падаючій хвилі прийнята за одиницю.

Коли потенціальна енергія з одного боку різко зростає, так що в області I квазікласичне наближення непридатне, треба в цій області знайти точну хвильову функцію і відповідно до неї визначити функцію в області II. Експоненціальний множник залишиться незмінним, але появиться відмінний від одиниці множник перед експонентою. Випадок такого типу ми розглядали раніше для прямокутного потенціального бар'єра.

Квазікласичне наближення для поля з центральною симетрією

Для частинки, що перебуває у центральноносиметричному полі, хвильова функція, як відомо, може бути записана як добуток радіальної і кутової частин.

Розглянемо практично важливий випадок $m = 0$, де m — магнітне квантове число. Знайдемо квазікласичні вирази для кутової та радіальної функцій зокрема.

При $m = 0$ кутова функція з точністю до сталого множника збігається з поліномом Лежандра $P_l(\cos \vartheta)$ (див. § 13). Рівняння для $P_l(\cos \vartheta)$:

$$\frac{d^2 P_l}{d\vartheta^2} + \operatorname{ctg} \vartheta \frac{dP_l}{d\vartheta} + l(l+1)P_l = 0$$

в результаті підстановки

$$\chi(\vartheta) = P_l(\cos \vartheta) \sqrt{\sin \vartheta}$$

перетворюється на рівняння

$$\frac{d^2 \chi}{d\vartheta^2} + \left[\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \operatorname{ctg}^2 \vartheta \right] \chi = 0, \quad (21.13)$$

подібне за виглядом до одновимірного рівняння Шредінгера. Оскільки роль де-бройлівської довжини хвилі тут відіграє вираз

$$\lambda = \left[\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \operatorname{ctg}^2 \vartheta \right]^{-1/2}, \quad (21.14)$$

то умова придатності квазікласичного методу (20.14) приводить до нерівності

$$\vartheta l \gg 1, \quad (\pi - \vartheta)l \gg 1. \quad (21.15)$$

При виконанні цих умов можна у (21.13) знехтувати другим членом у квадратних дужках і записати

$$\frac{d^2 \chi}{d\vartheta^2} + \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 \chi = 0, \quad (21.16)$$

звідки

$$\chi = c \sin \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \vartheta + \varphi \right].$$

Таким чином, ми знаходимо наближений вираз для $P_l(\cos \vartheta)$:

$$P_l(\cos \vartheta) = c \frac{\sin \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \vartheta + \varphi \right]}{\sqrt{\vartheta}}. \quad (21.17)$$

Для визначення констант c та φ будемо міркувати так. Для малих кутів $\vartheta \ll 1$ можна покласти $\operatorname{ctg} \vartheta \sim 1/\vartheta$, і рівняння для $P_l(\cos \vartheta)$ можна наблизено записати в такому вигляді:

$$\frac{d^2 P_l}{d\vartheta^2} + \frac{1}{\vartheta} \frac{dP_l}{d\vartheta} + \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 P_l = 0,$$

де покладено $l(l+1) \approx \left(l + \frac{1}{2} \right)^2$. Це рівняння має розв'язком функцію Бесселя нульового порядку:

$$P_l = I_0 \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \vartheta \right], \quad \vartheta \ll 1.$$

Цей розв'язок можна застосувати в області $\frac{1}{l} \ll \vartheta \ll 1$, де він повинен співпадати з (21.17). При $\vartheta l \gg 1$ функцію Бесселя можна замінити її асимптотичним виразом і ми матимемо

$$P_l \approx \sqrt{\frac{2}{\pi l}} \frac{\sin \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \vartheta + \frac{\pi}{4} \right]}{\sqrt{\vartheta}}. \quad (21.18)$$

Порівнюючи знайдений вираз з (21.17), знаходимо:

$$c = \sqrt{\frac{2}{\pi l}}, \quad \varphi = \frac{\pi}{4}.$$

Таким чином, квазікласична кутова функція (при $m = 0$) одержується у вигляді

$$P_l(\cos \vartheta) = \sqrt{\frac{2}{\pi l}} \frac{\sin \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \vartheta + \frac{\pi}{4} \right]}{\sqrt{\sin \vartheta}}. \quad (21.19)$$

Нормовану функцію ми одержимо, помноживши знайдену функцію на $\sqrt{(2l+1)/2}$. Розглянемо тепер радіальну функцію. Рівняння для радіальної функції R (див. § 13) за допомогою підстановки $G(r) = rR(r)$ легко приводиться до вигляду

$$\frac{d^2 G}{dr^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - U(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] G = 0, \quad (21.20)$$

що збігається з одновимірним рівнянням Шредінгера з потенціальною енергією

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad (21.21)$$

в якій другий член відповідає «відцентрової енергії».

Розглядаючи $U_l(r)$ як потенціальну енергію, ми можемо застосувати результати методу ВКБ, здобуті раніше¹.

Коли вважати, що само поле $U(r)$ задовольняє умові квазікласичності, то умовам квазікласичності повинна задовольняти і відцентрова енергія ($l \neq 0$). При невеликих r , де відцентрова енергія того ж порядку, що й повна енергія, довжина хвилі $\lambda = \frac{h}{p} \sim \frac{r}{l}$ і умова (21.14) дає $l \gg 1$.

Виберемо відцентрову енергію у вигляді $h^2 s^2 / r^2$ і підберемо значення постійної s так, щоб квазікласична функція мала правильний хід при $r \rightarrow \infty$. При цих умовах для визначення s можна розглянути випадок вільного руху ($U(r) = 0$); квазікласична функція визначається за (21.14).

$$G(r) = Cp^{-1/2} \cos \left[\frac{1}{h} \int_{r_0}^r p dr - \frac{\pi}{4} \right], \quad (21.22)$$

де

$$p = \sqrt{2m \left(E - \frac{h^2 s^2}{2mr^2} \right)} = h \sqrt{k^2 - \frac{s^2}{r^2}}, \quad r_0 = \frac{s}{k}.$$

При великих r її фаза дорівнює

$$\frac{1}{h} \int_{r_0}^r p dr - \frac{\pi}{4} \approx kr - \frac{s\pi}{2} + \frac{\pi}{4}. \quad (21.23)$$

Знайдемо для порівняння фазу асимптотичної форми точної радіальної функції. Для вільної частинки розгляд руху у сферичних координатах приводить до такого рівняння для радіальної функції:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0, \quad k = \frac{p}{h} = \sqrt{2mE/h^2}. \quad (21.24)$$

Для розв'язування цього рівняння робимо підстановку

$$R = r^l \gamma(r). \quad (21.25)$$

Зауважимо, що нормований розв'язок (21.24) при $l = 0$ одержується в простий спосіб і дорівнює

$$R_{k0} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin kr}{r}.$$

Підставляючи (21.25) у (21.24), одержуємо

$$\frac{d^2 \gamma_{kl}}{dr^2} + \frac{2(l+1)}{r} \frac{d\gamma_{kl}}{dr} + k^2 \gamma_{kl} = 0, \quad (21.26)$$

¹Ми, взагалі кажучи, зустрічгемось тут з утрудненням, зв'язаним з тим, що основна область є не $(-\infty, +\infty)$, а $(0, +\infty)$ і, головне, що наближення ВКБ при потенціальній енергії $U(r)$, що відповідає реальним випадкам, не мають правильної поведінки при $r = 0$. Як показав вперше Крамерс, для «потенціальної енергії» типу (21.21) цих труднощів немає. Н. А. Крамерс, Z. f. Phys., 39, 828 (1926). Див. далі (21.30).

або, диференціючи ще раз по r ,

$$\frac{d^3\gamma_{kl}}{dr^3} + \frac{2(l+1)}{r} \frac{d^2\gamma_{kl}}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{2(l+1)}{r^2} \right] \frac{d\gamma_{kl}}{dr} = 0.$$

Це рівняння підстановкою

$$\frac{d\gamma_{kl}}{dr} = r\gamma_{k,l+1}$$

перетворюється на

$$\frac{d^2\gamma_{k,l+1}}{dr^2} + \frac{2(l+2)}{r} \frac{d\gamma_{k,l+1}}{dr} + k^2\gamma_{k,l+1} = 0,$$

якому дійсно задовільняє $\gamma_{k,l+1}$ (див. (21.26)). Отже, маємо

$$\gamma_{k,l+1} = \frac{1}{r} \frac{d\gamma_{kl}}{dr},$$

а тому

$$\gamma_{kl} = \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \gamma_{k0}, \quad \gamma_{k0} = R_{k0} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin kr}{r}, \quad (21.27)$$

з точністю до довільного сталого множника.

Остаточно знаходимо

$$R_{kl} = (-1)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{r^l}{k^l} \left(\frac{d}{r dr} \right)^l \frac{\sin kr}{r}, \quad (21.28)$$

де множник k^{-l} введений для нормування, а $(-1)^l$ для зручності.

Асимптотичний вираз при $r \rightarrow \infty$ визначиться членом, що найповільніше зникає при $r \rightarrow 0$, тобто

$$R_{kl} \approx (-1)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{k^l r} \frac{d^l}{dr^l} \sin kr.$$

Далі, оскільки

$$\left(-\frac{d}{dr} \right)^l \sin kr = k^l \sin \left(kr - \frac{\pi l}{2} \right).$$

то асимптотична форма точної радіальної функції одержується у вигляді

$$R_{kl} \cong \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r} \sin \left(kr - \frac{\pi l}{2} \right). \quad (21.29)$$

Порівнюючи (21.29) та (21.23), ми бачимо, що для рівності фаз у точній і наближений асимптотичних формах треба покласти величину s рівною $l + \frac{1}{2}$. Таким чином, радіальна квазікласична функція будеться за відомими формулами одновимірного випадку, у яких під імпульсом p треба розуміти «радіальний імпульс»:¹

$$p_r = \sqrt{2m \left[E - U(r) - h^2 \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 / 2mr^2 \right]}. \quad (21.30)$$

¹Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика; R. E. Langer, Phys. Rev., 51, 669 (1937).

§ 22. Квазістационарні стани. Вихід частинок через просторовий центральноносиметричний бар'єр

Нехай сфера з радіусом r_0 є поверхнею, на якій «потенціальна енергія» $V(r) = U_l(r)$ досягає максимального значення. Початок координат вмістимо в центрі сфери. Хід «потенціальної енергії» $V(r)$ як функції від r схематично зображеній на рис. 23.

Розглянемо задачу про вихід частинок з області простору, обмеженої центральноносиметричним потенціальним бар'єром, при умові, що притоку частинок ззовні немає. При цій умові стан частинки в розглядуваному полі ($U(r) \rightarrow 0, r \rightarrow \infty$) не може бути стаціонарним і ми повинні розглядати хвильове рівняння

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{h^2}{2m} \Delta \psi + U(r)\psi. \quad (22.1)$$

Хвильове рівняння можна розв'язувати при початковій умові, що $\psi(r, 0)$ відмінне від нуля лише в області, обмеженій бар'єром, але ми розглянемо умову, яка припускає, що вихід частинок відбувається вже довгий час (від $t \rightarrow -\infty$) і значна їх частина є поза бар'єром. Це дає можливість розділити змінні r і t . Покладемо формально

$$\psi(r, t) = \psi(r)e^{-\frac{i}{\hbar} Wt}. \quad (22.2)$$

Величина W не може за змістом збігатись з енергією, оскільки при наших умовах немає стаціонарних станів. Щоб з'ясувати це питання, зробимо заміну

$$\psi(r) = \frac{\varphi(r)}{r} \quad (22.3)$$

і підставимо функцію

$$\psi(r, t) = \frac{\varphi(r)}{r} e^{-\frac{i}{\hbar} Wt} \quad (22.4)$$

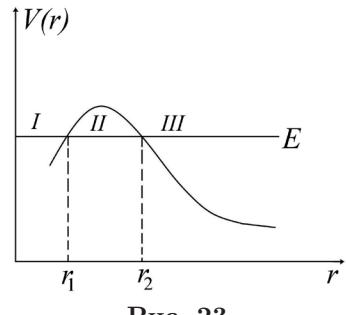


Рис. 23.

у хвильове рівняння. Одержано для $\varphi(r)$ рівняння

$$-\frac{h^2}{2m} \frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \left(U(r) + \frac{h^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \varphi = W\varphi, \quad (22.5)$$

де φ повинно обертатись у нуль у початку координат, щоб забезпечити скінченність ψ . Асимптотична форма розв'язку цього рівняння при $r \rightarrow -\infty$ має вигляд

$$\varphi(r) = C(W, l) e^{\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mW}r} + \bar{C}(W, l) e^{-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mW}r} \quad (22.6)$$

і є сумою двох хвиль, одна з яких виходить з об'єму, оточеного бар'єром, а друга входить у нього. Прийнята нами умова вимагає існування лише хвиль, що виходять з об'єму, тобто асимптотична форма розв'язку має бути такою:

$$\varphi(r) = C(W, l) e^{\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mW}r} \quad (22.7)$$

Цей запис можна вважати виразом «умови випромінювання». В такому разі мусимо покласти

$$\bar{C}(W, l) = 0, \quad C(W, l) \neq 0. \quad (22.8)$$

Оскільки C та \bar{C} є комплексно спряженими величинами, умова випромінювання може бути задоволеною лише тоді, коли величина W буде комплексною:

$$W = E_0 - i\Gamma/2. \quad (22.9)$$

Комплексність W формально враховує нестационарність стану, зв'язану з умовою випромінювання. Це легко проілюструвати таким чином. Проеїтегруємо рівняння непереривності по об'єму τ деякої кулі з центром в точці $r = 0$ та використаємо теорему Остроградського — Гаусса:

$$\frac{d}{dt} \int_{\tau} |\psi|^2 d\tau = -\frac{i\hbar}{2m} \int_{\tau} \operatorname{div} (\psi \vec{\nabla} \bar{\psi} - \bar{\psi} \vec{\nabla} \psi) d\tau = - \int_{\sigma} S_r d\sigma, \quad (22.10)$$

де

$$S_r = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial r} - \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right),$$

а σ — поверхня сфери, що оточує розглядуваній об'єм. Обчислимо вираз, що стоїть у правому боці (22.10). Зауважимо, по-перше, що для реальних випадків ми маємо завжди

$$\frac{\Gamma}{E_0} \ll 1 \quad (22.11)$$

так, що можна використати розклад в ряд за степенями $\frac{\Gamma}{E_0}$ і обмежитися лінійним наближенням

$$\begin{aligned} \sqrt{2mW} &= \sqrt{2m(E_0 - i\Gamma/2)} = \sqrt{2mE_0} \cdot \sqrt{1 - \frac{i\Gamma}{2E_0}} \approx \\ &\approx \sqrt{2mE_0} \left(1 - \frac{i\Gamma}{4E_0} \right). \end{aligned} \quad (22.12)$$

По-друге, для обчислення поверхневого інтеграла ми можемо використати для $\varphi(r)$ наближену форму, здобуту за методом ВКБ для області поза бар'єром:

$$\varphi_{\text{III}} = \frac{C}{\sqrt{p_r}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{r_2}^r p_r dr} \quad (22.13)$$

у згоді з результатами попереднього параграфа. Нехтуючи малою уявною частиною в (22.12) та використовуючи асимптотичну форму (22.13)

$$\varphi_{\text{III}}^{\infty} \approx \frac{C}{\sqrt[4]{2mE_0}} e^{\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_0} r}, \quad (22.14)$$

легко одержуємо

$$S_r = \frac{|C|^2}{mr^2}.$$

Вираховуючи в сферичних координатах інтеграл по поверхні сфери радіуса R_0 (R_0 досить велике, так щоб можна було користатися з асимптотичного представлення φ_{III}), одержимо, нарешті,

$$\frac{d}{dt} \int_{\tau} |\psi|^2 d\tau = -\frac{4\pi|C|^2}{m} < 0, \quad (22.15)$$

що означає зменшення імовірності перебування частинки в об'ємі сфери з часом. Закон цього зменшення легко знайти. Запишемо вираз для імовірності знаходження частинки в об'ємі, що оточується бар'єром:

$$N(t) = \int |\psi(r, t)|^2 d\tau = e^{-\frac{\Gamma}{\hbar}t} \int |\psi(r)|^2 d\tau = e^{-\lambda t} N(0), \quad (22.16)$$

де $\lambda = \frac{\Gamma}{\hbar}$ характеризує швидкість зміни імовірності знаходження частинки в об'ємі і називається константою розпаду (у (22.16) для $\psi(r, t)$ використано загальний вираз (22.2)).

Для обчислення константи розпаду λ звернемося знову до рівняння непереривності, у яке підставимо $\psi(r, t)$ у формі (22.4), беручи повний вираз для (22.9). Тоді в зв'язку з центральною симетрією задачі, одержимо

$$\frac{d}{dt} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{R_0} |\varphi(r)|^2 e^{-\lambda t} dr d\vartheta d\varphi = -\frac{2\pi\hbar i}{m} e^{-\lambda t} \left\{ \varphi \frac{d\bar{\varphi}}{dr} - \bar{\varphi} \frac{d\varphi}{dr} \right\}_{r=R_0},$$

або

$$\lambda = \frac{\frac{i\hbar}{2m} \left\{ \varphi \frac{d\bar{\varphi}}{dr} - \bar{\varphi} \frac{d\varphi}{dr} \right\}_{r=R_0}}{\int_0^{R_0} |\varphi|^2 dr}, \quad (22.17)$$

де R_0 — «ефективний» радіус сфери, який, взагалі кажучи, повинен бути більшим за ширину потенціальної ями. Конкретний добір R_0 в чисельнику і знаменнику, зокрема, залежить від моделі потенціалу і від наближення обраного для φ в чисельнику і в знаменнику, зокрема, що можливо при наближенні оцінці λ .

Точне вирахування λ , на жаль, вимагає знання точного розв'язку рівняння Шредінгера для певного конкретного ходу потенціальної енергії. У практичних випадках цей хід невідомий, а для більш-менш складного ходу $U(r)$, що апроксимує в достатньому наближенні дійсний характер $U(r)$, точного розв'язку не вдається добути. Тому для обчислення вживаються наближені методи, з яких найбільш простим є метод ВКБ. Так, для теорії α -розпаду радіоактивних ядер виявляється достатнім обчислити чисельник у (22.17) за допомогою асимптотичної квазікласичної функції $\varphi_{\text{III}}^\infty$ (22.14), а для знаменника треба брати повну квазікласичну функцію у першій області φ_1 . При цьому в першому випадку $R_0 \gg r_0$, де r_0 — ширина потенціальної ями, а у другому випадку можна покласти $R_0 = r_0$.

Ми не будемо наводити цих розрахунків, а знайдемо вираз для λ з простих міркувань (одержується той же результат).

Якщо частинка у потенціальній ямі має швидкість v_0 , то кількість підходів частинки до бар'єра в одиницю часу дорівнює $\frac{v_0}{2r_0}$. Тоді, оскільки λ є імовірність виходу частинки з об'єму, що оточений бар'єром, ми одержимо

$$\lambda = \frac{v_0}{2r_0} D, \quad (22.18)$$

де D — коефіцієнт проходження крізь бар'єр, рівний¹

$$D = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} p_r dr}. \quad (22.19)$$

¹При $l \neq 0$, строго кажучи, точки r_1 та r_2 визначаються не умовою $V(r) = E$, а умовою $p_r = 0$, де p_r задається формулою (21.30).

Зауважимо ще таке. Знайдена нами асимптотична форма розв'язку (22.7) за допомогою (22.12) може бути записана так:

$$\varphi(r) = e^{\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_0}r + \frac{\Gamma}{2\hbar E_0}r},$$

звідки випливає, що хвильова функція

$$\psi(r) = \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_0}r + \frac{\Gamma}{4\pi E_0}r}}{r} \quad (22.20)$$

необмежено зростає з віддаллю від бар'єра. Така поведінка $\psi_{III}(r)$ пояснюється тим, що на великих віддалях знаходяться частинки, випромінювані раніше, коли $|\psi_1|^2$ в об'ємі, оточеному бар'єром, було більшим. При нашому розгляді ми не врахували того, що випромінювання частинок в дійсності йшло не весь час (від $t \rightarrow -\infty$), а почалось у певний момент $t = 0$, коли $|\psi_1|^2$ було скінченим. Отже, не можна розглядати граници $r \rightarrow \infty$ для (22.20). Розв'язок (22.20) є вірним лише для невеликих r , а саме: для $r \ll \frac{4\hbar E_0}{\Gamma}$.

Квазістанціонарні рівні

Для визначення імовірності одержання певного значення енергії E в нестационарному стані $\psi(r, t)$ треба за загальною теорією розкласти функцію $\psi(r, t)$ по власних функціях $\psi_E(r)$ оператора Гамільтоніана H розглядуваної задачі. В нашому випадку $U(r) > 0$ і спектр власних значень оператора H буде непереривним ($0 \leq E \leq \infty$). Відповідний розклад

$$\psi(r, t) = \int_0^\infty C(E) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \psi_E(r) dE \quad (22.21)$$

визначає шукану імовірність, рівну $|C(E)|^2 dE$. Але розкладати за (22.21) знайдену нами функцію $\psi(r, t)$

$$\psi(r, t) = \psi(r) e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t - \frac{\Gamma}{2\hbar} t} \quad (22.22)$$

ми не можемо, оскільки, як ми з'ясували вище, вона є правильною лише для невеликих r . Тому ми звернемося до початкових умов іншого типу. Будемо вважати, що $\psi(r, t)$ веде себе вірно на безмежності, причому початкова функція $\psi(r, 0)$ відмінна від нуля практично лише в об'ємі всередині бар'єра, так що при $t = 0$ частинка перебуває в об'ємі, оточеному бар'єром.

Якщо розглянути замкнену систему функцій типу «початкової умови» $\psi(r, 0)$, то амплітуда $a(t)$, з якою представлений конкретний стан $\psi(r, 0)$ в розкладі $\psi(r, t)$ за цією системою, дорівнює

$$a(t) = \int \psi(r, t) \bar{\psi}(r, 0) d\tau. \quad (22.23)$$

Підставляючи в цю формулу вирази для $\psi(r, t)$ та $\psi(r, 0)$, визначені розкладом (22.21), ми будемо мати

$$\begin{aligned} a(t) &= \int d\tau \int_0^\infty C(E) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \psi_E(r) \int_0^\infty \bar{C}(E') \bar{\psi}_{E'} dE' = \\ &= \int_0^\infty \int_0^\infty C(E) \bar{C}(E') e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \left(\int \bar{\psi}_{E'}(r) \psi_E(r) d\tau \right) dEdE'. \end{aligned}$$

Завдяки ортогональності функцій $\psi_E(r)$: $\int \bar{\psi}_{E'}(r)\psi_E(r)d\tau = \delta(E' - E)$ ми приходимо до виразу

$$a(t) = \int_0^\infty \int_0^\infty C(E)\bar{C}(E')e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\delta(E' - E)dEdE' = \int_0^\infty e^{-\frac{i}{\hbar}Et}|C(E)|^2dE. \quad (22.24)$$

Квадрат модуля знайденого виразу: $|a(t)|^2$ визначає закон розпаду стану $\psi(r, 0)$. Конкретна форма цього закону визначається в свою чергу розподілом енергії $|C(E)|^2dE$ у початковому стані. На основі цієї теореми, доведеної Фоком та Криловим¹ ми можемо зараз повернутись до нашої проблеми.

Виберемо $\psi(r, 0)$ так, щоб $\psi(r, 0) = \psi(r)$ ($\psi(r)$ з формули (22.22) всередині бар'єра та $\psi(r, 0) = 0$ поза бар'єром). Тепер, коли ми підставимо для $\psi(r, t)$ вираз (22.22), ми можемо не звертати уваги на те, що $\psi(r)$ зростає з віддаллю від бар'єра (див. (22.20)), бо в тій області, де наш розв'язок некоректний, функція $\psi(r, 0)$ дорівнює нулеві. Оскільки, за визначенням, $\psi(r, 0)$ та $\psi(r)$ збігаються всередині бар'єра, ми одержимо з (22.13), коли $\psi(\vec{r}, 0)$ нормована,

$$a(t) = \int \psi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_0t - \frac{\Gamma}{2\hbar}t}\psi(\vec{r})d\tau = e^{-\frac{i}{\hbar}E_0t - \frac{\Gamma}{2\hbar}t}. \quad (22.25)$$

Такий вираз для $a(t)$ ми одержимо з формули (22.24), коли візьмемо

$$|C(E)|^2dE = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{dE}{(E - E_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2}. \quad (22.26)$$

При цьому інтеграл в (22.24) обчислюється просто в комплексній площині.

Дисперсійна формула для розподілу енергії (22.26) має резонансний характер з максимумом при $E = E_0$, а значення, рівне половині максимального, досягається при $|E - E_0| = \Gamma/2$. Цю величину $\Delta E = \Gamma/2$ називають півшириною квазістаціонарного рівня E_0 .

З точки зору розподілу частинок, що проходять крізь бар'єр, по енергіях, дійсна частина параметра W (22.9), тобто E_0 , визначає середнє значення енергії цих частинок, а уявна частина $\Gamma/2$ характеризує відхилення від цього середнього значення. Маємо картину, аналогічну тій, що має місце в квантовій теорії випромінювання світла з урахуванням згасання хвилі — тобто скінченної ширини спектральної лінії.

Коли ввести середню тривалість життя частинки в стані $\psi(\vec{r}, 0) = \psi(\vec{r})$

$$\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{\hbar}{\Gamma}, \quad (22.27)$$

то одержимо зв'язок між шириною квазістаціонарного рівня та тривалістю життя частинки на цьому рівні:

$$\Delta E \cdot \tau = \frac{\hbar}{2}. \quad (22.28)$$

Розглянуті нами квазістаціонарні стани є саме тими станами, про які йшла мова у §§ 11, 15.

¹ Н. С. Крилов и В. А. Фок, ЖЭТФ 17, 93 (1947); див. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, ГИТТЛ, М.—Л. (1949).

Радіоактивний α -розділ

Теорія випромінювання α -частинок радіоактивними ядрами була одним з перших успішних застосувань квантової механіки до ядерних процесів. Перші роботи Гамова та Герні і Кондона¹ дали квантово-механічне пояснення цього явища, незрозумілого з точки зору класичної теорії. В основі теорії лежить розгляд тунельного ефекту крізь центральноносиметричний бар'єр у квазікласичному наближенні. Цілий ряд авторів пізніше розглядали те саме питання дещо більш строгими методами, але результати практично були ті ж самі.

Фізична модель в цих теоріях полягає у тому, що одна α -частинка розглядається в певному потенціальному полі, створеному ядром, — тобто це є модель одного тіла. За більш послідовною трактовкою питання з точки зору квантової механіки системи частинок, α -частинка не може розглядатися як частинка, що рухається в полі скінченного ядра. Такий розгляд є поправним лише тоді, коли α -частинка залишає ядро і розташована досить далеко від нього. Коли ж α -частинка перебуває в ядрі, то два протони та два нейтрони, з яких вона складається, беруть участь у русі всієї системи частинок, які складають ядро, і їх не можна відрізити від цих частинок. З цієї точки зору α -частинка розглядається як об'єкт, що утворюється саме в момент випромінювання, а не існує в «готовому» вигляді в ядрі. Такий більш послідовний розгляд дозволяє пояснити ряд особливостей α -розділу, які залишаються поза межами одночастинкової моделі, наприклад, практичну заборону α -розділу у більшості ядер, що складаються з непарного числа нуклонів². Залишаючи ці питання в стороні, ми обмежимося одночастинковою схемою.

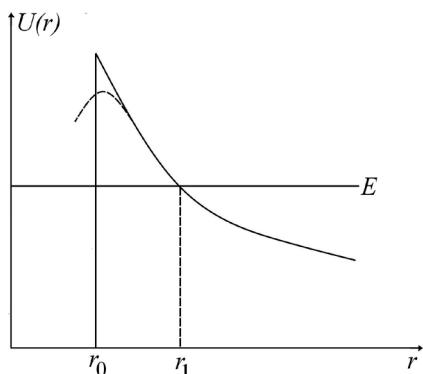


Рис. 24.

На великих віддалях від ядра між α -частинкою і зарядженим ядром діє кулонівське відштовхування $\frac{2Ze^2}{r}$, де Ze — заряд ядра, а на малих віддалях кулонівське відштовхування відступає перед різким притяганням, обумовленим дією інтенсивних короткодіючих ядерних сил. Схематизуючи за Гамовим хід потенціальної енергії, можна її зобразити так, як це подано на рис. 24 (пунктирна крива зображує більш близький до дійсності хід $U(r)$ в ядрі, ми ж поклали, що в середині ядра $U(r) = \text{const}$.

Застосовуючи розвинену вище теорію проходження частинок крізь потенціальний бар'єр, можна дати опис явища.

Дійсно, α -частинки, що перебувають у ядрі і мають енергію, меншу від висоти потенціального бар'єра, завдяки тунельному ефекту можуть виходити у зовнішню область, в той час, коли частинки, що налітають на бар'єр ззовні, практично не будуть захоплюватися ядром, бо коефіцієнт проходження є малим, а час перебування такої частинки коло бар'єра теж дуже малий, так що для α -частинок, які падають на ядро ззовні, матиме місце лише розсіяння, обумовлене далекодіючими кулонівськими силами.

¹G. Gamow, Zs. f. Phys. 51, 204 (1928); R. W. Gurney a. E. U. Condon, Phys. Rev. 33, 127 (1929).

²Г. А. Бете, Фізика ядра, ч. II, ГИТГЛ, М.—Л., 1948; И. Перлман, А. Шорьои Г. Т. Сіборг, УФН, 42, 220 (1950).

Для визначення константи α -розділу будемо виходити з формули (22.18):

$$\lambda = \frac{v_0}{2r_0} D,$$

де v_0 — швидкість α -частинки в квазістациональному стані, у якому вона перебуває всередині ядра. Для коефіцієнта проходження ми візьмемо найпростіший вираз, який відповідатиме $l = 0$ та не враховуватиме поправку, обумовлену вимогою правильної асимптотики, тобто покладемо

$$D = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{2m(U(r)-E)} dr}. \quad (22.29)$$

Друга точка повороту r_1 визначається з умови

$$\frac{2Ze^2}{r_1} = E.$$

Таким чином, нам треба обчислити інтеграл

$$I = \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{2m(U-E)} dr = \sqrt{2m} \int_{r_0}^{2Ze^2/E} \sqrt{\frac{2Ze^2}{r} - Edr} = 2Ze^2 \sqrt{\frac{2m}{E}} \int_{\frac{r_0}{r_1}}^1 \sqrt{\xi^{-1} - 1} d\xi,$$

де покладено $\xi = r/r_1$. Обчислення останнього інтеграла легко виконується за допомогою підстановки $\xi = \cos^2 \eta$ і дає

$$I = Ze^2 \sqrt{\frac{2m}{E}} (2\eta_0 - \sin 2\eta_0); \quad \cos^2 \eta_0 = \frac{r_0}{r_1} = \frac{r_0 E}{2Ze^2}. \quad (22.30)$$

Оскільки $r_0/r_1 \ll 1$, розкладемо залежні від цього відношення величини η_0 та $\sin 2\eta_0$ в ряд за його степенями, обмежившись першими двома членами, тоді матимемо

$$I = \frac{2\pi e^2 Z}{\sqrt{\frac{2E}{m}}} - 2e \sqrt{mZr_0}. \quad (22.31)$$

Підставляючи цей вираз у (22.29) і логарифмуючи вираз для λ , одержимо

$$\ln \lambda = -\frac{4\pi Ze^2}{hv} + \frac{4e}{h} \sqrt{mZr_0} + \ln \frac{v_0}{2r_0}, \quad (22.32)$$

де $v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$ — є швидкість α -частинки далеко від ядра, а під r_0 треба розуміти радіус радіоактивного ядра (більш точно ядра, утвореного при α -розділі). Ця формула, незважаючи на грубі наближення, застосовані при її одержанні, дає правильну залежність константи розпаду від енергії α -частинки (або швидкості v). Таке співвідношення було встановлено на експерименті ще у 1911 р. Гейгером та Неттолом¹.

Формула (22.32) містить також залежність від Z та радіуса ядра r_0 .

¹H. Geiger, M. Nuttal, Phil. Mag., 22, 619 (1911).

Виявляється, що коли визначити за емпіричними даними для λ радіуси ядер, то одержані значення лежать в межах порядку величини $\sim 10^{-12}$ см, в той час, коли відомі константи розпаду λ для різних ядер лежать у широкому інтервалі: $10^6 - 10^{-18}$ сек $^{-1}$. Отже, відміна в значеннях λ для різних елементів визначається, головним чином, різними енергіями α -частинок, що утворюються при розпаді. Теоретична формула у згоді з дослідом дає відносно слабку залежність від r_0^1 .

§ 23. Ще про зв'язок між квантовою та класичною механіками

За теоремою Еренфеста, в деякому стані ψ мають місце «квантові рівняння Ньютона»:

$$m \frac{d^2}{dt^2} (\bar{x}) = - \frac{\overline{\partial U}}{\partial x}, \quad (23.1)$$

де середні значення обчислюються за правилами квантової механіки. Для того щоб (23.1) було близьким за змістом до рівнянь класичної механіки, потрібне виконання двох умов. По-перше, частинка повинна рухатись за законами класичної механіки, по-друге, стан ψ не повинен деформуватись з часом. Обидві ці умови, взагалі кажучи, не виконуються. Дійсно, перша умова означає, що повинна мати місце рівність

$$\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}}, \quad (23.2)$$

яка не може виконуватись точно. Дослідимо умови, коли ця рівність виконується з деяким наближенням.

Розглянемо досить вузький хвильовий пакет ($\psi(x)$ в початковий момент часу практично відмінне від нуля в малій області Δx). За загальними формулами, координата центра ваги хвильового пакета \bar{x} визначається так:

$$\bar{x} = \int \bar{\psi} x \psi dx, \quad (23.3)$$

а

$$\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = \int \bar{\psi} \frac{\partial U}{\partial x} \psi dx \quad (23.4)$$

(для простоти ми розглядаємо одновимірні формули).

Покладемо $\xi = x - \bar{x}$ і запишемо:

$$\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = \int \bar{\psi} (\bar{x} + \xi) \frac{\partial U(\bar{x} + \xi)}{\partial \bar{x}} \psi(\bar{x} + \xi) d\xi. \quad (23.5)$$

Нехай $U(x)$ — повільно змінна функція в області, де $|\psi|^2$ суттєво відмінне від нуля; тоді можна застосувати розклад Тейлора за степенями ξ для функції $\partial U(\bar{x} + \xi)/\partial \bar{x}$, і ми одержимо

$$\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \overline{(\Delta x)^2} + \dots, \quad (23.6)$$

¹Докладне обговорення проблеми α -розпаду можна знайти у книзі В. В. Малюрова, Основы теории атомного ядра, Физматгиз (1959).

де

$$\left(\overline{\Delta x}\right)^2 = \int \bar{\psi} (x - \bar{x})^2 \psi dx = \int \bar{\psi} \xi^2 \psi d\xi,$$

бо $\psi(x)$ вважається нормованою, а середнє значення від $(x - \bar{x})$ дорівнює нулеві. На підставі (23.6), рівняння (23.1) набуває вигляду

$$m \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \overline{(\Delta x)^2} + \dots \quad (23.7)$$

З цього виразу ми бачимо, що рівняння (23.2) можуть бути наближено одержані при виконанні умови

$$\left| \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} \right| \gg \frac{1}{2} \left| \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \right| \left| \overline{(\Delta x)^2} \right|. \quad (23.8)$$

Знайдений критерій може задовольнятись, коли потенціальна енергія $U(x)$ є повільно змінна функція і коли на протязі деякого проміжку часу ширина пакета $(\overline{\Delta x})^2$ може вважатися досить малою. Для цього проміжку часу ми будемо мати в першому наближенні рівняння Ньютона для центра ваги пакета. Вказівка про певний проміжок часу є суттєвою, бо, як ми побачимо, зміна стану з часом приводить до розширення хвильових пакетів. Але навіть тоді, коли критерій (23.8) є задоволеним, рух не може вважатись класичним. Дійсно, для досить вузького хвильового пакета ми можемо вважати, що середня потенціальна енергія збігається з потенціальною енергією точки з координатами центра ваги пакета

$$\overline{U} = \int \bar{\psi} U \psi dx \cong U(\bar{x}), \quad (23.9)$$

але кінетична енергія при цьому не завжди задовольняє умові

$$\overline{\bar{T}} \cong \frac{\overline{\bar{p}}^2}{2m}. \quad (23.10)$$

Середнє значення кінетичної енергії можна записати так:

$$\overline{\bar{T}} = \frac{\overline{\bar{p}}^2}{2m} + \frac{\left(\overline{\Delta p}\right)^2}{2m}, \quad \left(\overline{\Delta p}\right)^2 = \overline{(p - \bar{p})^2} \quad (23.11)$$

але нерівності Гейзенберга дають

$$\left(\overline{\Delta p}\right)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4 \left(\overline{\Delta x}\right)^2}, \quad (23.12)$$

і для дуже вузького пакета член $\frac{\left(\overline{\Delta p}\right)^2}{2m}$ може бути набагато більшим за $\frac{\overline{\bar{p}}^2}{2m}$. Таким чином, рух частинки наближено може розглядатись як класичний

лише на протязі інтервалу часу, в якому одночасно задовольняються дві умови:

$$\left| \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} \right| \gg \frac{1}{2} \left| \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \right| \overline{(\Delta x)^2} \quad \text{та} \quad (\bar{p})^2 \geq \frac{h^2}{4 \overline{(\Delta x)^2}}. \quad (23.13)$$

Виконання обох критеріїв можливе, коли поле $U(x)$ є повільно змінною у просторі функцією та коли кінетична енергія \bar{T} є великою. Тоді квантові рівняння руху частинки можна заступити рівняннями Ньютона для частинки з координатою \bar{x} та імпульсом \bar{p} .

Зауважимо, що коли критерії (23.13) виконуються в деякому інтервалі часу, то пізніше вони обов'язково порушуються в зв'язку зі зміною стану ψ з часом.

Розширення хвильового пакета з часом

Розглянемо для простоти одновимірний рух. Для вільної частинки власні функції оператора імпульсу

$$\psi_k(x) = (2\pi)^{-1/2} e^{ikx}, \quad (23.14)$$

нормовані на δ -функцію, є одночасно власними функціями оператора енергії. Тому довільний розв'язок хвильового рівняння можна записати у вигляді

$$\psi_k(x, t) = \int a(k) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \psi_k(x) dk, \quad (23.15)$$

де

$$a(k) = \int \bar{\psi}_k(x) \psi(x, 0) dx. \quad (23.16)$$

Форму так званого мінімізуючого пакета (див. § 6)

$$\psi(x) = c'' \exp \left[\frac{a}{2\hbar} (x - \bar{x})^2 + \frac{i\bar{p}x}{\hbar} \right]$$

можна деталізувати встановленням виразів для констант c'' та a . Константа c'' визначається з умов нормування

$$\int |\psi|^2 dx = 1;$$

а параметр a легко виразити через $\overline{(\Delta x)}^2 = \overline{(x - \bar{x})^2}$ з означення

$$\int (x - \bar{x})^2 |\psi|^2 dx = \overline{(\Delta x)}^2.$$

Тоді після обчислення відповідних інтегралів одержуємо

$$\psi(x) = [2\pi \overline{(\Delta x)}^2]^{-1/4} \exp \left[-\frac{(x - \bar{x})^2}{4 \overline{(\Delta x)}^2} + \frac{i\bar{p}x}{\hbar} \right]. \quad (23.17)$$

Використовуючи цей вираз при спрощуючій умові $\bar{p} = \bar{x} = 0$, ми з (23.16) знайдемо

$$a_k = [(2\pi)^3 (\bar{\Delta x})^2]^{-1/4} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{x^2}{4(\bar{\Delta x})^2} - ikx \right] dx = \left[\frac{2}{\pi} (\bar{\Delta x})^2 \right]^{1/4} e^{-k^2 (\bar{\Delta x})^2}$$

і, за (23.15), одержимо для хвильової функції у будь-який момент часу t

$$\psi(x, t) = \int a_k e^{-\frac{i h k^2}{2m} t} \psi_k(x) dk. \quad (23.18)$$

Обчислення цього інтеграла не викликає труднощів і ми матимемо

$$\psi(x, t) = (2\pi)^{-1/4} \left(\sqrt{(\bar{\Delta x})^2} + \frac{iht}{2m\sqrt{(\bar{\Delta x})^2}} \right)^{-1/2} \exp \left[-\frac{x^2}{4(\bar{\Delta x})^2 + 2iht/m} \right] \quad (23.19)$$

i

$$|\psi(x, t)|^2 = \left\{ 2\pi \left[(\bar{\Delta x})^2 + \frac{h^2 t^2}{4m^2 (\bar{\Delta x})^2} \right] \right\}^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{x^2}{2 \left[(\bar{\Delta x})^2 + \frac{h^2 t^2}{4m^2 (\bar{\Delta x})^2} \right]} \right\}. \quad (23.20)$$

Таким чином, густина імовірності для координат в будь-який час t має той самий вигляд, як і у момент $t = 0$ ($|\psi(x, 0)|^2$), причому на місці $(\bar{\Delta x})^2$ з'являється сума

$$(\bar{\Delta x})^2 + \frac{h^2 t^2}{4m^2 (\bar{\Delta x})^2} = (\bar{\Delta x})^2 + \frac{(\bar{\Delta p})^2 t^2}{m^2}. \quad (23.21)$$

Отже, центр ваги пакета залишається у початку обраної нами системи координат ($\bar{x} = 0$), але ширина його збільшується при зміні t . Причому чим менша початкова неозначеність у координаті, тим більша відповідна неозначеність у імпульсі і тим більша швидкість розширення пакета.

Розглянемо тепер загальний випадок довільного початкового стану вільної частинки (пакет довільної форми) ψ . Обчислимо похідні по часу від $(\bar{\Delta x})^2$. Для цього розглянемо похідні від величини $L = x^2 - \bar{x}^2$, маючи на увазі, що

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

та

$$\frac{d}{dt} (x^2 - \bar{x}^2) = -\frac{d\bar{x}^2}{dt} + [H, x^2]. \quad (23.22)$$

Оскільки для вільного руху $H = p^2/2m$, то дужка Пуассона легко розкривається¹

$$[H, x^2] = \frac{1}{2m} [p^2, x^2] = \frac{xp + px}{m} \quad (23.23)$$

¹Пригадуючи правила перестановки $Fp_x - p_x F = ih \frac{\partial F}{\partial x}$, де $F = F(x, y, z)$, маємо $x^2 p - px^2 = 2ihx$, звідки $p^2 x^2 = (px^2)p - 2ihpx = (x^2 p)p - 2ihpx - 2ihpx = x^2 p^2 - 2ih(px + px)$, і, остаточно, $x^2 p^2 - p^2 x^2 = 2ih(px + px)$.

і ми одержуємо для першої похідної від L вираз

$$\frac{dL}{dt} = \frac{xp + px}{m} - \frac{d\bar{x}^2}{dt} = \frac{xp + px}{m} - 2\frac{\bar{p}\bar{x}}{m}.$$

Обчислимо тепер другу похідну

$$\begin{aligned} \frac{d^2L}{dt^2} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{dL}{dt} \right) + \left[H, \frac{dL}{dt} \right] = -\frac{d^2\bar{x}^2}{dt^2} + \left[H, \frac{xp + px}{m} \right], \\ \left[H, \frac{xp + px}{m} \right] &= \frac{1}{2ihm^2} \{ (xp + px)p^2 - p^2(xp + px) \} = \frac{2p^2}{m^2}, \end{aligned}$$

отже,

$$\frac{d^2}{dt^2}(x^2 - \bar{x}^2) = \frac{2p^2}{m^2} - \frac{d^2\bar{x}^2}{dt^2} = \frac{2p^2}{dt^2} = \frac{2p^2}{m^2} - \frac{2\bar{p}^2}{m^2}, \quad (23.24)$$

бо, як випливає з рівнянь Еренфеста, для вільної частинки $\bar{p} = \text{const.}$

З виразу (23.24) видно, що всі вищі похідні від L тотожньо обертаються в нуль, бо p^2 комутує з H . Таким чином, розклад Тейлора для $L = x^2 - \bar{x}^2$ за степенями t набуває вигляду

$$L_t = L_0 + \left(\frac{xp + px}{m} - \frac{2\bar{p}\bar{x}}{m} \right) t + \frac{1}{2!} \left(\frac{2p^2}{m^2} - \frac{2\bar{p}^2}{m^2} \right) t^2,$$

або, переходячи до середніх значень, одержуємо

$$(\overline{\Delta x})_t^2 = (\overline{\Delta x})_0^2 + \left(\frac{\overline{xp + px}}{m} - \frac{2\bar{p}\bar{x}}{m} \right) t + \frac{(\overline{\Delta p})^2}{m^2} \cdot t^2, \quad (23.25)$$

де

$$(\overline{\Delta p})^2 = \overline{(p - \bar{p})^2}.$$

У багатьох випадках, залежно від вигляду початкового стану $\psi(x, 0)$, член, лінійний відносно часу, обертається в нуль (ми бачили такий приклад (23.25)). Тоді має місце розширення хвильового пакета вже з моменту $t = 0$. В загальному випадку, коли в (23.25) присутні всі члени, є можливим проходження величини $(\overline{\Delta x})_t^2$; через мінімум, після чого відбудуватиметься монотонне розширення пакета.

Розділ VIII

ОСНОВИ РЕЛЯТИВІСТСЬКОЇ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ (ТЕОРІЯ ДІРАКА)

§ 24. Гамільтоніан Дірака. Матриці Дірака

Одною з фундаментальних областей сучасної теоретичної фізики є поєднання квантової теорії з теорією відносності. Розділом цієї загальної проблеми є побудова релятивістської квантової механіки. При цьому евристичним принципом знову буде служити аналогія з класичною, але тепер релятивістською, механікою.

Відмовляючись від викладу історичних етапів розвитку релятивістського узагальнення квантової механіки та обговорення різних релятивістських хвильових рівнянь¹, ми, маючи на увазі електрони, будемо йти шляхом, прокладеним Діраком². Побудуємо релятивістську теорію для одної частинки у заданому зовнішньому полі. Ця проблема може бути послідовно сформульована в межах квантової механіки, у той час коли релятивістська теорія багатьох взаємодіючих між собою частинок виходить за межі механічних проблем. Чисто механічна трактовка вимагає можливості розгляду миттєвих взаємодій, що в принципі суперечить теорії відносності. При великих швидкостях частинок $v \sim c$, де c — швидкість світла, механічна проблема не може бути сформульована навіть наближено і ми повинні поряд з механічними рівняннями розглядати рівняння електромагнітного поля, які описують поширення взаємодії між частинками. Таке положення властиве як класичній, так і квантовій теоріям. В останній воно зв'язане з розвитком теорії квантованих полів. Деякі зауваження ми подамо ще в розділі про квантову механіку системи частинок, а зараз перейдемо до розв'язання поставленої вище задачі про побудову релятивістської квантової механіки одної частинки в заданому зовнішньому полі — теорії Дірака.

Хвильове рівняння

$$H\psi - ih\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0$$

було нами здобуте з цілком загальних міркувань, що не залежать від того, чи розглядається теорія релятивістська, чи нерелятивістська. Але конкретний вигляд оператора H в цьому рівнянні, знайдений нами раніше, не відповідає

¹E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 81, 109 (1926); W. Gordon, Zs. f. Phys. 40, 117 (1926); O. Klein, Zs. f. Phys. 37, 895 (1926); В. А. Фок, 38, 242 (1926); див. також Я. И. Френкель, Волновая механика, ГТТИ, Л.М., (1934) гл. VI.

²P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. K 117, 610 (1928); П. Дирак, Основы квантовой механики, М.—Л., (1937). П. А. М. Дирак, Принципы квантовой механики. Физматгиз, М. (1960) (переклад з четвертого англ. видання).

вимозі релятивістської інваріантності хвильового рівняння. Дійсно, оператор Гамільтона попередньої теорії

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

містить другі похідні по координатах, а похідна по часу в хвильовому рівнянні першого порядку. Ця нерівноправність просторових координат та часу говорить про те, що хвильове рівняння теорії Шредінгера не є лорентц-інваріантним.

Ми повинні знайти такий вираз оператора H , при якому хвильове рівняння буде інваріантним відносно перетворень Лорентца і щоб з нього в класичній (некvantовій) границі випливали відомі рівняння руху теорії відносності. Розглянемо спочатку вільну частинку. Оскільки в хвильовому рівнянні фігурує перша похідна по часу, запишемо оператор H як лінійну форму, побудовану на операторах складових імпульсу

$$H = \beta_1 p_x + \beta_2 p_y + \beta_3 p_z + \beta_4, \quad (24.1)$$

де $p_x = -ih\frac{\partial}{\partial x}$ і т. д., а β_i — невідомі оператори. Функція Гамільтона вільної частинки в класичній релятивістській механіці має вигляд

$$H_{\text{кл}} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{1}{m^2 c^2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}, \quad (24.2)$$

що теж говорить на користь обраної форми (24.1).

Оператори β_i не можуть містити операторів p_x, p_y, p_z і не можуть залежати від координат x, y, z ; останнє випливає з однорідності простору для вільної частинки.

Отже, це повинні бути оператори нового типу, які діють на функції від змінних, що їх не містила шредінгерівська хвильова функція. Використаємо тепер принцип аналогії з класичною теорією і будемо вимагати, щоб для оператора H мало місце співвідношення, властиве класичній гамільтонівій функції (24.2), а саме:

$$H^2 = m^2 c^4 + c^2 (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (24.3)$$

Зважаючи на те, що оператори β_k комутують з p_x, p_y, p_z , але, взагалі кажучи, не комутують між собою, одержимо

$$\begin{aligned} H^2 &= \beta_4^2 + \beta_1^2 p_x^2 + \beta_2^2 p_y^2 + \beta_3^2 p_z^2 + (\beta_1 \beta_4 + \beta_4 \beta_1) p_x + (\beta_2 \beta_4 + \beta_4 \beta_2) p_y + \\ &\quad + (\beta_3 \beta_4 + \beta_4 \beta_3) p_z + (\beta_2 \beta_3 + \beta_3 \beta_2) p_y p_z + (\beta_3 \beta_1 + \beta_1 \beta_3) p_z p_x + \\ &\quad + (\beta_1 \beta_2 + \beta_2 \beta_1) p_x p_y. \end{aligned} \quad (24.4)$$

Для співпадання цієї формули з попередньою необхідно, щоб

$$\beta_4^2 = m^2 c^4, \quad \beta_1^2 = \beta_2^2 = \beta_3^2 = c^2, \quad \beta_i \beta_k + \beta_k \beta_i = 0 \quad (i \neq k), \quad (24.5)$$

або для нових операторів α_k , рівних

$$\alpha_1 = \frac{1}{c} \beta_1, \quad \alpha_2 = \frac{1}{c} \beta_2, \quad \alpha_3 = \frac{1}{c} \beta_3, \quad \alpha_4 = \frac{1}{mc^2} \beta_4,$$

матимемо умову

$$\alpha_i \alpha_k + \alpha_k \alpha_i = 2\delta_{ik} \quad (i, k = 1, 2, 3, 4). \quad (24.6)$$

Розглянемо поки що, як приклад, три ермітові матриці:

$$\sigma_1^0 = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_2^0 = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_3^0 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \quad (24.7)$$

і впорядковану пару чисел $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$. Дія операторів (24.7) над парою чисел $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ полягає у лінійній підстановці над цією парою з коефіцієнтами, рівними елементам матриці, наприклад:

$$\sigma_1^0 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}, \quad x' = 0.x + 1.y = y, \\ y' = 1.x + 0.y = x.$$

Легко переконатись у тому, що

$$\sigma_i^0 \sigma_i^0 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = (\sigma_i^0)^2 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \quad (\sigma_i^0)^2 = 1 \quad (24.8)$$

є тотожньою підстановкою і що

$$\begin{aligned} \sigma_2^0 \sigma_3^0 &= -\sigma_3^0 \sigma_2^0 = i\sigma_1^0, \\ \sigma_3^0 \sigma_1^0 &= -\sigma_1^0 \sigma_3^0 = i\sigma_2^0, \\ \sigma_1^0 \sigma_2^0 &= -\sigma_2^0 \sigma_1^0 = i\sigma_3^0. \end{aligned} \quad (24.9)$$

і, таким чином, задовольняються умови (24.6).

Власні значення кожного з операторів $\sigma_1^0, \sigma_2^0, \sigma_3^0$, є +1 та -1.

Дійсно, розглянемо ці матриці як лінійні оператори, що діють на двокомпонентні функції

$$\psi_i = \begin{pmatrix} \psi_i(1) \\ \psi_i(2) \end{pmatrix},$$

і запишемо рівняння на власні значення цих операторів $\sigma_i^0 \psi_i = \tilde{\sigma}_i^0 \psi_i$.

В розгорнутому вигляді матимемо

$$\begin{aligned} \sigma_{i(11)}^0 \psi_{i(1)} + \sigma_{i(12)}^0 \psi_{i(2)} &= \tilde{\sigma}_i^0 \psi_{i(1)}, \\ \sigma_{i(21)}^0 \psi_{i(1)} + \sigma_{i(22)}^0 \psi_{i(2)} &= \tilde{\sigma}_i^0 \psi_{i(2)}. \end{aligned}$$

де через $\tilde{\sigma}_i^0$ позначено власне значення, а індекси в дужках нумерують елементи матриці і компоненти функції ψ_i , відповідно. Підставляючи чисельні значення елементів матриці, наприклад σ_1^0 , одержимо

$$\psi_{1(2)} = \tilde{\sigma}_1^0 \psi_{1(1)}, \quad \psi_{1(1)} = \tilde{\sigma}_1^0 \psi_{1(2)},$$

звідки маємо, що

$$\tilde{\sigma}_1^0 = \pm 1,$$

аналогічно можна знайти власні значення операторів σ_2^0 та σ_3^0 . Три матриці σ_1^0 , σ_2^0 , σ_3^0 разом з одиничною утворюють повну систему в тому розумінні, що всяку дворядну матрицю можна записати як лінійну комбінацію цих чотирьох з числовими коефіцієнтами.

Зауважимо, нарешті, що σ_1^0 , σ_2^0 , σ_3^0 , мають «векторний» характер – якщо виконати перетворення

$$\sigma_i^{0'} = \sum_k a_{ik} \sigma_k^0,$$

де a_{ik} — матриця перетворення повороту ортогональної системи координат, то нові матриці $\sigma_i^{0'}$ задовільнятимуть тим самим умовам (24.6) що і σ_i^0 .

Розглянемо тепер чотирирядні матриці, за допомогою яких виконується одночасно підстановка над двома парами чисел $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ та $\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}$.

Ці дві пари можна розглядати як одну чотирикомпонентну величину ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 з довільним упорядкуванням компонент. Дійсно, можна покласти, наприклад,

$$\psi_1 = x, \psi_2 = y, \psi_3 = x', \psi_4 = y', \quad (24.10)$$

тоді підстановка визначатиметься матрицями

$$\sigma_1 = \begin{Bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{Bmatrix}, \sigma_2 = \begin{Bmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{Bmatrix}, \sigma_3 = \begin{Bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{Bmatrix} \quad (24.11)$$

Коли ж покласти

$$\psi_1 = x, \psi_2 = x', \psi_3 = y, \psi_4 = y', \quad (24.12)$$

то ті самі підстановки зададуться іншими матрицями:

$$\rho_1 = \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{Bmatrix}, \rho_2 = \begin{Bmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{Bmatrix}, \rho_3 = \begin{Bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{Bmatrix} \quad (24.13)$$

Легко перевірити, що матриці σ та матриці ρ , зокрема, задовільняють тим самим умовам, що і матриці σ_1^0 , σ_2^0 , σ_3^0 , і кожен з операторів σ комутує з кожним оператором ρ :

$$\sigma_i \rho_k = \rho_k \sigma_i \quad (i, k = 1, 2, 3). \quad (24.14)$$

Кожна з цих чотирирядних матриць має два двократні власні значення +1 та -1.

Три матриці σ_i три матриці ρ_k , дев'ять матриць (добутків) $\sigma_i \rho_k$ та однічна утворюють повну систему. Кожну чотирирядну матрицю можна виразити як лінійну комбінацію цих 16 матриць з числовими коефіцієнтами.

Завдяки виконанню умови (24.6) шукані оператори α_k можуть бути ототожнені з матрицями розгляненого типу. Наприклад, якщо побудувати оператори α_k так:

$$\alpha_1 = \sigma_1, \alpha_2 = \rho_3 \sigma_2, \alpha_3 = \sigma_3, \alpha_4 = \rho_2 \sigma_2, \quad (24.15)$$

то легко побачити, що одержані в такий спосіб α_k задовольняють умові (24.6). Більше того, можна подати ще одну матрицю

$$\alpha_5 = \rho_1 \sigma_2, \quad (24.16)$$

яка разом з першими чотирма задовольняє цій умові. Таким чином, виберемо

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \begin{Bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{Bmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{Bmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 \end{Bmatrix}, \quad \alpha_3 = \begin{Bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{Bmatrix} \\ \alpha_4 &= \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix}, \quad \alpha_5 = \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 1 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (24.17)$$

Отже, хвильова функція, яка має задовольнити новому хвильовому рівнянню, є об'єктом дії операторів α_k і являє собою чотирикомпонентну функцію $\psi(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$. Нове хвильове рівняння, яке ми будемо далі називати рівнянням Дірака, символічно можна записати в такій формі¹:

$$H\psi = [c(\alpha_1 p_x + \alpha_2 p_y + \alpha_3 p_z) + mc^2 \alpha_4] \psi = ih \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (24.18)$$

де перед похідною по часу ми уявляємо завжди присутньою одиничну матрицю. Використовуючи чисельну форму (24.17), рівняння Дірака можна розгорнути у систему чотирьох диференціальних рівнянь першого порядку:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi_2}{\partial x} - i \frac{\partial \psi_2}{\partial y} + \frac{\partial \psi_1}{\partial z} - \frac{imc}{h} \psi_4 + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_1}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial \psi_1}{\partial x} + i \frac{\partial \psi_1}{\partial y} - \frac{\partial \psi_2}{\partial z} + \frac{imc}{h} \psi_3 + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_2}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial \psi_4}{\partial x} + i \frac{\partial \psi_4}{\partial y} + \frac{\partial \psi_3}{\partial z} + \frac{imc}{h} \psi_2 + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_3}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial \psi_3}{\partial x} - i \frac{\partial \psi_3}{\partial y} - \frac{\partial \psi_4}{\partial z} - \frac{imc}{h} \psi_1 + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_4}{\partial t} &= 0. \end{aligned} \quad (24.19)$$

Вибір матриць

У зв'язку з побудовою рівняння Дірака нам зараз треба обговорити два питання. Перш за все з'ясуємо, чи обрані нами чотирирядні матриці визначаються однозначно. Відповідь на це питання є негативною. З загальної теорії канонічних перетворень відомо, що вигляд оператора фізичної величини визначається властивостями цієї величини лише з точністю до довільного унітарного перетворення. В даному разі це означає, що конкретний вибір матриць α_k є неоднозначним і залишається довільним перетворення

$$\alpha'_k = S \alpha_k S^+, \quad (24.20)$$

¹Часто замість α_4 пишуть β .

де S — унітарна чотирирядна матриця. Цьому перетворенню операторів, як відомо, відповідає перетворення функцій ψ :

$$\psi' = S\psi. \quad (24.21)$$

Введемо за означенням матриці

$$\begin{aligned} \sigma_x &= -i\alpha_2\alpha_3 & \rho_a &= -i\alpha_1\alpha_2\alpha_3 \\ \sigma_y &= -i\alpha_3\alpha_1 & \rho_b &= \alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4 \\ \sigma_z &= -i\alpha_1\alpha_2 & \rho_c &= \alpha_4. \end{aligned} \quad (24.22)$$

Введені матриці загального типу $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ та ρ_a, ρ_b, ρ_c володіють тими самими властивостями $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ та ρ_1, ρ_2, ρ_3 ((24.11), (24.13)), незалежно від вибору матриць α_k , які задовільняють умовам (24.6). Коли обрати певні матриці α_k згідно з (24.17), то

$$\sigma_x = \rho_3\sigma_1, \quad \sigma_y = \sigma_2, \quad \sigma_z = \rho_3\sigma_3; \quad \rho_a = \rho_3, \quad \rho_b = \rho_1\sigma_2, \quad \rho_c = \rho_2\sigma_2,$$

коли ж, наприклад, за Діраком обрати замість (24.15) та (24.16)

$$\alpha'_1 = \rho_1\sigma_1, \quad \alpha'_2 = \rho_1\sigma_2, \quad \alpha'_3 = \rho_1\sigma_3, \quad \alpha'_4 = \rho_3, \quad \alpha'_5 = \rho_2,$$

то перехід від штрихованих операторів до нештрихованих здійснюється за допомогою унітарної матриці

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{Bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{Bmatrix}, \quad (24.23)$$

а функції $\psi'_1, \psi'_2, \psi'_3, \psi'_4$ виразяться через $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ за такими формулами:

$$\psi'_1 = \frac{\psi_1 - \psi_4}{\sqrt{2}}, \quad \psi'_2 = \frac{\psi_2 + \psi_3}{\sqrt{2}}, \quad \psi'_3 = \frac{\psi_1 + \psi_4}{\sqrt{2}}, \quad \psi'_4 = \frac{\psi_2 - \psi_3}{\sqrt{2}}.$$

Рівняння (24.22) можна розв'язати відносно матриць α_k , і ми одержимо загальний вираз матриць α_k через матриці ρ та σ , не залежний від конкретного вибору:

$$\alpha_1 = \rho_a\sigma_x, \quad \alpha_2 = \rho_a\sigma_y, \quad \alpha_3 = \rho_a\sigma_z, \quad \alpha_4 = \rho_c, \quad \alpha_5 = \rho_b. \quad (24.24)$$

Під символами ρ_k, σ_k ми будемо розуміти певний числовий вибір матриць, а під символами $\rho_a, \rho_b, \rho_c, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ матриці загального типу, що володіють необхідними властивостями.

Обговоримо дуже коротко питання про те, чому саме треба брати чотирирядні квадратні матриці, а не матриці іншого рангу. Зауважимо з цього приводу таке. Розглянемо чотири гіперкомплексні числа a_k , які задовільняють співвідношенням антикомутації (24.6), всі можливі їх добутки (також і багатократні) та всі лінійні комбінації здобутих в такий спосіб гіперкомплексних чисел зі всякими комплексними коефіцієнтами. Ми одержимо множину елементів, у якій визначені операції додавання елементів та

множення елементів між собою та на комплексні числа — тобто, як кажуть, матимемо деяку алгебру над полем комплексних чисел.

На основі алгебраїчних теорем¹ можна показати, що ранг n неприводимого матричного представлення даної системи гіперкомплексних чисел зв'язаний з числом h лінійно незалежних елементів даної алгебри формулою

$$h = n^2, \quad (24.25)$$

тобто маємо, що число h лінійно незалежних квадратних матриць рангу n дорівнює числу елементів цих матриць.

Визначення числа h , тобто побудова лінійно незалежних матриць шляхом перемноження матриць α_k , показує, що таких матриць є 16 ($h = 16$), отже, ранг неприводимого представлення $n = 4$.

Тривіальне узагальнення може бути одержане при переході до багаторядних матриць вигляду:

$$A_k = \begin{Bmatrix} \alpha_k & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \alpha_k & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{Bmatrix} \quad (24.26)$$

і дальшій зміні A_k за допомогою унітарного перетворення, так щоб не було видно розпаду A_k на окремі матриці:

$$A'_k = S A_k S^+. \quad (24.27)$$

Це тривіальне узагальнення є єдино можливим².

§ 25. Лорентц-інваріантність рівняння Дірака

Покладемо $x = x_1$, $y = x_2$, $z = x_3$ та $ict = x_0$ і запишемо перетворення Лорентца у вигляді з

$$x'_i = \sum_{k=0}^3 a_{ik} x_k, \quad x_i = \sum_{k=0}^3 a_{ki} x'_k, \quad (25.1)$$

де дійсні числа a_{ik} , які є елементами матриці перетворення, зв'язані між собою умовами ортогональності перетворення:

$$\sum_{k=0}^3 a_{ik} a_{il} = \delta_{kl}, \quad \sum_{k=0}^3 a_{ki} a_{li} = \delta_{kl}. \quad (25.2)$$

Перепишемо хвильове рівняння Дірака:

$$c(\alpha_1 p_x + \alpha_2 p_y + \alpha_3 p_z) \psi + mc^2 \alpha_4 \psi = ih \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

¹Б. Л. Ван-дер-Верден, Метод теории групп в квантовой механике, ОНТИ, Харьков (1938), гл. II.

²Див. В. Паули, Общие принципы волновой механики, ОГИЗ, Гостехиздат (1947), ч. 11, § 2; Н. Н. Боголюбов и Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, ГИТТЛ, М. (1957), гл. I, § 6.

підставивши явний вираз операторів складових імпульсу

$$p_{x_k} = -ih \frac{\partial}{\partial x_k} \quad (k = 1, 2, 3)$$

та доміноживши всі члени на i/hc

$$\sum_{k=0}^3 \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \frac{imc}{h} \alpha_4 \psi = 0, \quad (25.3)$$

де через α_0 позначено одиничну матрицю, помножену на уявну одиницю (i). Оскільки, згідно з (25.1),

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_k} = \sum_{k=0}^3 a_{lk} \frac{\partial \psi}{\partial x'_l},$$

то, виконуючи перетворення Лорентца, одержимо з (25.3)

$$\sum_{l=0}^3 \sum_{k=0}^3 a_{lk} \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x'_l} + \frac{imc}{h} \alpha_4 \psi = 0. \quad (25.4)$$

Припустимо тепер, що існує чотирирядна матриця S (взагалі кажучи, не унітарна), така, що

$$\sum_{k=0}^3 a_{lk} \alpha_k = S^+ \alpha_l S, \quad \alpha_4 = S^+ \alpha_4 S. \quad (25.5)$$

Тоді рівняння (25.4) за допомогою цієї матриці S можна записати так:

$$\sum_{l=0}^3 S^+ \alpha_l S \frac{\partial \psi}{\partial x'_l} + \frac{imc}{h} S^+ \alpha_4 S \psi = 0. \quad (25.6)$$

Покладемо тепер

$$\psi' = S \psi \quad (25.7)$$

та застосуємо після цього до всіх членів рівняння оператор $(S^+)^{-1}$ зліва. Остаточно одержимо

$$\sum_{k=0}^3 \alpha_k \frac{\partial \psi'}{\partial x'_k} + \frac{imc}{h} \alpha_4 \psi' = 0. \quad (25.8)$$

Це рівняння за своєю формою збігається з рівнянням (25.3) з тими ж самими операторами a_k але новими є незалежні змінні, перетворені за Лорентцом, та хвильова функція $(\psi'_1, \psi'_2, \psi'_3, \psi'_4)$. Отже, якщо показати, що матриця S з потрібними властивостями (25.5) існує, то теорема про інваріантність рівняння Дірака відносно перетворення Лорентца буде повністю доведена.

Відмітимо зразу, що, як ми бачимо, при перетворенні Лорентца $x \rightarrow x'$ хвильова функція теж перетворюється $\psi \rightarrow \psi'$ за законом (25.7). Таким

чином, хвильова функція в теорії Дірака, на відміну від теорії Шредінгера, є не скаляром, а іншою геометричною величиною.

Перш ніж перейти до побудови матриці S , зробимо ще кілька технічних зауважень. У сучасній літературі є поширеним запис рівняння Дірака в децьо іншій формі. Коли ввести нові матриці

$$\gamma_k = -i\alpha_4\alpha_k \quad (k = 1, 2, 3),$$

$$\gamma_4 = \alpha_4,$$

то рівняння Дірака легко переписується в такому вигляді:

$$\sum_{k=0}^4 \gamma_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \frac{mc}{h} \psi = 0, \text{ де } x_4 = ict. \quad (25.9)$$

Матриці γ_k є ермітовими та задовольняють тим же співвідношенням, що і a_k ($k = 1, 2, 3, 4$). Далі, для того, щоб мати можливість оперувати з рівнянням, спряженим до рівняння (25.3) або (25.8), вкажемо, що підстановка типу

$$\psi' = \alpha\psi$$

є такою, що її коефіцієнтами служать рядки матриці α , а під символом

$$\varphi' = \varphi\alpha$$

ми розуміємо підстановку, коефіцієнтами якої є колонки матриць α . Звідси випливає, що комплексно спряженою величиною до $\psi' = \alpha\psi$ буде $\bar{\psi}' = \bar{\psi}\alpha^+$.

Враховуючи ермітовість матриць α рівняння, спряжене до рівняння Дірака (25.3), ми можемо тепер записати так:

$$\sum_{k=0}^3 \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_k} \alpha_k - \frac{imc}{h} \bar{\psi} \alpha_4 = 0. \quad (25.10)$$

Для того щоб записати рівняння, спряжене до (25.9), треба піти трохи довшим шляхом¹. Напишемо рівняння, спряжене до рівняння Дірака в такому вигляді:

$$\sum_{k=1}^3 \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_k} \alpha_k - \frac{imc}{h} \bar{\psi} \alpha_4 + \frac{1}{c} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = 0$$

і підставимо сюди вирази α_k через γ_k одночасно вводячи $x_4 = ict$, в результаті одержимо:

$$\sum_{k=1}^3 \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_k} \gamma_4 \gamma_k - \frac{mc}{h} \bar{\psi} \gamma_4 + \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_4} = 0.$$

Покладемо далі $\psi^+ = i\bar{\psi}\gamma_4$ або $\bar{\psi} = -i\psi^+\gamma_4$, тоді

$$\sum_{k=1}^4 \frac{\partial \psi^+}{\partial x_k} \gamma_k - \frac{mc}{h} \psi^+ = 0. \quad (25.9a)$$

¹Див. П. А. М. Дірак, Квантовая механика. В. Павли, Общие принципы волновой механики, ОГИЗ (1947), ч. II, § 2. Наш виклад / близький до даного В. А. Фоком. Див. В. А. Фок, Начала квантовой механики, Кубуч, Л., 1932 (ч. 111).

Легко перевірити, що

$$\psi^+ \gamma_k \psi = \bar{\psi} \alpha_k \psi \quad (k = 1, 2, 3),$$

$$\psi^+ \gamma_4 \psi = \bar{\psi} \alpha_0 \psi.$$

В такий же спосіб, як і відносно рівняння (25.3), ми побачимо, що рівняння (25.9а) залишається інваріантним при перетворенні Лорентца, коли разом з перетворенням координат виконати перетворення над функцією

$$(\psi^+)' = \psi^+ S^{-1}.$$

Беручи до уваги, що з властивостей матриці S (25.5) та означення $\gamma_4 = \alpha_4$ випливає, що $S^+ \gamma_4 = \gamma_4 S^{-1}$, ми одержимо

$$(\psi^+)' = \psi^+ S^{-1} = i\bar{\psi} \gamma_4 S^{-1} = i\psi S^+ \gamma_4 = i\bar{\psi}' \gamma_4.$$

Таким чином, функція ψ^+ зв'язана з функцією ψ в новій системі так само, як і в старій.

Матриця S для перетворення Лорентца¹

Покажемо, що матриця S з необхідними властивостями існує та при нашому виборі α_k має вигляд

$$S = \begin{Bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \gamma & \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\alpha} & \bar{\beta} \\ 0 & 0 & \bar{\gamma} & \bar{\delta} \end{Bmatrix}, \quad S^+ = \begin{Bmatrix} \bar{\alpha} & \bar{\gamma} & 0 & 0 \\ \bar{\beta} & \bar{\delta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & \gamma \\ 0 & 0 & \beta & \delta \end{Bmatrix}, \quad (25.11)$$

де $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ — комплексні параметри, зв'язані між собою співвідношенням унімодулярності

$$\alpha\delta - \beta\gamma = 1. \quad (25.12)$$

Можна показати, що цих загальних властивостей вже досить, щоб задовільнити умову

$$S^+ \alpha_4 S = \alpha_4,$$

та що виконується рівність $S^+ \alpha_5 S = \alpha_5$.

Для доведення того, що для довільного перетворення Лорентца можна обрати параметри $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ (узагальнені параметри Келі—Клейна) так, щоб виконувались всі умови (25.5), візьмемо до уваги, що перетворення Лорентца та підстановки S утворюють відповідні групи. З властивостей групи випливає, що декілька послідовних перетворень можуть бути замінені одним перетворенням, яке теж є елементом цієї групи. Найбільш загальне перетворення Лорентца можна одержати як наслідок послідовного застосування перетворень частинного вигляду — ми можемо, наприклад, розглянути обертання координатної системи навколо осей x, y, z та відоме перетворення Лорентца:

$$z' = z, \quad y' = y, \quad x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad t' = \frac{t - \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (25.13)$$

¹Див. В. А. Фок, Начала квантової механіки, Кубуч, Л., 1932 (ч. III).

Підстановка S для загального випадку знайдеться як добуток операторів S_i , кожний з яких відповідає частинному перетворенню.

Розглянемо спершу обертання навколо осі z :

$$x'_1 = x_1 \cos \varphi - x_2 \sin \varphi, \quad x'_2 = x_1 \sin \varphi + x_2 \cos \varphi, \quad x'_3 = x_3, \quad x'_0 = x_0 \quad (25.14)$$

і покажемо, що цьому частинному перетворенню відповідають параметри

$$\alpha = e^{-\frac{i\varphi}{2}}, \quad \beta = 0, \quad \gamma = 0, \quad \delta = e^{\frac{i\varphi}{2}}, \quad (25.15)$$

при яких матриця S є діагональною:

$$S = \begin{Bmatrix} e^{-\frac{i\varphi}{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{\frac{i\varphi}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{\frac{i\varphi}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-\frac{i\varphi}{2}} \end{Bmatrix}. \quad (25.16)$$

Цю матрицю можна переписати так:

$$S_{(z)} = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \rho_3 \sigma_3 = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_z, \quad (25.17)$$

і, оскільки в даному випадку $\beta = \gamma = 0$, ми для S^+ одержимо, за (25.11),

$$S_{(z)}^+ = \cos \frac{\varphi}{2} + i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_z. \quad (25.18)$$

З виразу (25.17) для S ми бачимо, що S та ρ_a комутують, тому вираз $S^+ \alpha_1 S$, який ми хочемо обчислити, запишемо через матриці ρ та σ , тоді

$$\begin{aligned} S_{(z)}^+ \alpha_1 S_{(z)} &= S_{(z)}^+ \rho_a \sigma_x S_{(z)} = \rho_a \left(\cos \frac{\varphi}{2} + i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_z \right) \sigma_x \left(\cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_z \right) = \\ &= \rho_a (\cos \varphi + i \sin \varphi \sigma_z) \sigma_x = \rho_a (\sigma_x \cos \varphi - \sigma_y \sin \varphi), \end{aligned} \quad (25.19)$$

де використані властивості матриць σ . Далі, використовуючи (24.24), ми можемо знайдений результат записати так:

$$\alpha'_1 = S_{(z)}^+ \alpha_1 S_{(z)} = \alpha_1 \cos \varphi - \alpha_2 \sin \varphi. \quad (25.20)$$

Аналогічно одержуються рівності:

$$\begin{aligned} \alpha'_2 &= S_{(z)}^+ \alpha_2 S_{(z)} = \alpha_1 \sin \varphi + \alpha_2 \cos \varphi, \\ \alpha'_3 &= S_{(z)}^+ \alpha_3 S_{(z)} = \alpha_3, \quad \alpha'_0 = S_{(z)}^+ \alpha_0 S_{(z)} = \alpha_0. \end{aligned} \quad (25.21)$$

Перетворені матриці α'_k зв'язані з первісними α_k так само, як перетворені координати x'_k з первісними x_k , тобто виконуються умови (25.5), що й треба було довести. В такий самий спосіб можна розглянути повороти навколо осей x та y . В першому випадку

$$x'_1 = x_1, \quad x'_2 = x_2 \cos \varphi - x_3 \sin \varphi, \quad x'_3 = x_2 \sin \varphi + x_3 \cos \varphi, \quad x'_0 = x_0$$

і відповідні параметри Келі—Клейна є

$$\alpha = \cos \frac{\varphi}{2}, \beta = -i \sin \frac{\varphi}{2}, \gamma = -i \sin \frac{\varphi}{2}, \delta = \cos \frac{\varphi}{2},$$

а $S_{(x)}$ записується у вигляді

$$S_{(x)} = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_x. \quad (25.22)$$

У другому випадку,

$$x'_1 = x_1 \cos \varphi + x_3 \sin \varphi, \quad x'_2 = x_2, \quad x'_3 = -x_1 \sin \varphi + x_3 \cos \varphi, \quad x'_0 = x_0$$

$$\alpha = \cos \frac{\varphi}{2}, \beta = -\sin \frac{\varphi}{2}, \gamma = \sin \frac{\varphi}{2}, \delta = \cos \frac{\varphi}{2},$$

а

$$S_{(y)} = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_y. \quad (25.23)$$

Узагальнюючи здобуті формули¹

$$S_{(x_k)} = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_{x_k}$$

на випадок обертання на кут ω навколо осі з напрямними косинусами $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, одержимо остаточно

$$S(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \cos \frac{\omega}{2} - i \sin \frac{\omega}{2} (\lambda_1 \sigma_x + \lambda_2 \sigma_y + \lambda_3 \sigma_z). \quad (25.24)$$

Розглянемо тепер власне лорентцового перетворення, яке відповідає відносному рухові координатної системи вздовж осі x .

Це питання легко розглядається в термінах матриць γ_k . Дійсно, рух вздовж осі $x = x_1$ відповідає повороту в площині (x_1, x_4) , але коли ми хочемо оперувати з дійсною часовою змінною ct замість уявної $x_4 = ict$, кут повороту треба вважати уявним $\varphi = iu$. Для того щоб скористатись з вже виведених формул, перепишемо (25.17) через матриці γ_k . На основі (24.22) маємо

$$S_{(z)} = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_z = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} (-i\alpha_1\alpha_2)$$

і, за визначенням матриць γ_k ,

$$S_{(z)} = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} (i\gamma_4\gamma_1\gamma_4\gamma_2) = \cos \frac{\varphi}{2} + \sin \frac{\varphi}{2} \gamma_1\gamma_2. \quad (25.25)$$

Для одержання формули, що відповідає повороту в площині (x_1x_4) , треба в (25.25) замінити γ_2 на γ_4 і покласти $\varphi = iu$:

$$S = ch \frac{u}{2} + i\gamma_1\gamma_4 sh \frac{u}{2}, \quad (25.26)$$

¹ $S_{(x_k)}$ можна на підставі означення експоненціальної функції та властивостей $(\sigma_{x_k})^{2n} = 1$, $(\sigma_{x_k})^{2n+1} = \sigma_{x_k}$ записати і так:

$$S_{(x_k)} = \exp \left(-\frac{i\varphi}{2} \sigma_{x_k} \right)$$

де, як відомо,

$$thu = \frac{v}{c}, \quad chu = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad shu = \frac{v}{c} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}.$$

Повернемось тепер до матриць, якими ми весь час операємо:

$$i\gamma_1\gamma_4 = i(-i\alpha_4\alpha_1\alpha_4) = i(i\alpha_4^2\alpha_1) = -\alpha_1.$$

Отже,

$$S(x) = ch \frac{u}{2} - sh \frac{u}{2}\alpha_1, \quad (25.27)$$

у згоді із співвідношеннями (25.5), але матриця $S_{(x)}$ вже не є унітарною.

Узагальнюючи формулу (25.27) на випадок руху системи зі швидкістю $v = c \cdot thu$ в напрямку, визначеному напрямними косинусами $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, матимемо

$$S(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = ch \frac{u}{2} - sh \frac{u}{2} (\lambda_1\alpha_1 + \lambda_2\alpha_2 + \lambda_3\alpha_3). \quad (25.28)$$

Таким чином, показане існування матриці S з потрібними властивостями у всіх випадках, що доводить теорему про інваріантність рівняння Дірака відносно перетворення Лорентца.

Параметри Келі—Клейна, а з ними і матриця S визначаються для даного повороту лише з точністю до знаку. Ми записали формулі так, щоб безмежно малому повороту відповідала матриця S , безмежно мало відмінна від $+1^1$.

Занотуємо ще важливу інваріантність відносно просторового відбиття:

$$x'_k = -x_k \quad (k = 1, 2, 3) \quad x'_0 = x_0,$$

перетворень типу (25.1) з коефіцієнтами

$$a_{11} = a_{22} = a_{33} = -1, \quad a_{00} = 1, \quad a_{ik} = 0 \quad (k \neq i).$$

З умов (25.5) випливає, що

$$S^+ \alpha_i S = -\alpha_i \quad (i = 1, 2, 3).$$

$$S^+ \alpha_4 S = \alpha_4.$$

Цим умовам задовільняє

$$S_{\leftrightarrow} = \alpha_4.$$

Для інверсії часу, тобто $x'_k = x_k$ ($k = 1, 2, 3$), $x'_0 = -x_0$, маємо, очевидно,

$$S^+ \alpha_k S = \alpha_k \quad (k = 1, 2, 3, 4),$$

$$S^+ \alpha_0 S = -\alpha_0, \quad S = \alpha_0.$$

¹ З одержаних формул видно, що при повному обороті ($\varphi = 2\pi$) матриця S не повертається до первісного значення $+1$, а переходить у -1 . Ми маємо тут справу з двозначним (спіновим) представленням групи обертання. Ми не маємо можливості зупинитись на теоретико-груповому аналізі відповідних проблем. Див. Б. Л. Вандер-Верден, loc. cit. Г. Ю. Любарский, Теория групп и ее применения в физике, ГИЗ физ. мат. л-ры, М., 1958.

Вектор струму

Розглянемо величини

$$A_k = \bar{\psi} a_k \psi, \quad k = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \quad (25.29)$$

які при нашому виборі матриць дорівнюють:

$$\begin{aligned} A_0 &= i\bar{\psi}_1 \psi_1 + i\bar{\psi}_2 \psi_2 + i\bar{\psi}_3 \psi_3 + i\bar{\psi}_4 \psi_4, \\ A_1 &= \bar{\psi}_1 \psi_2 + \bar{\psi}_2 \psi_1 + \bar{\psi}_3 \psi_4 + \bar{\psi}_4 \psi_3, \\ A_2 &= -i\bar{\psi}_1 \psi_2 + i\bar{\psi}_2 \psi_1 + i\bar{\psi}_3 \psi_4 - i\bar{\psi}_4 \psi_3, \\ A_3 &= \bar{\psi}_1 \psi_1 - \bar{\psi}_2 \psi_2 + \bar{\psi}_3 \psi_3 - \bar{\psi}_4 \psi_4, \\ A_4 &= -\bar{\psi}_1 \psi_4 + \bar{\psi}_2 \psi_3 + \bar{\psi}_3 \psi_2 - \bar{\psi}_4 \psi_1, \\ A_5 &= -i\bar{\psi}_1 \psi_4 + i\bar{\psi}_2 \psi_3 - i\bar{\psi}_3 \psi_2 + i\bar{\psi}_4 \psi_1. \end{aligned} \quad (25.30)$$

Нагадаємо, що $\alpha_0 = iI$, де I — одинична матриця, і введемо ще одне позначення

$$A = \bar{\psi} I \psi = -iA_0$$

При перетворенні Лорентца хвильова функція Дірака перетворюється за певним законом (визначеним з точністю до знака). Отже, чотирикомпонентна функція $\psi(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$ є своєрідною геометричною величиною з цілком певними трансформаційними властивостями. Для характеристики цих властивостей дослідимо спочатку трансформаційні особливості величин A_k . Маємо

$$A'_l = \bar{\psi}' \alpha_l \psi' = \bar{\psi} S^+ \alpha_l S \psi = \sum_{k=0}^3 a_{lk} A_k \quad (l = 0, 1, 3) \quad (25.31)$$

і бачимо, що A_0, A_1, A_2, A_3 перетворюються як компоненти чотиривимірного вектора. З другого боку, формули $S^+ \alpha_4 S = \alpha_4$ та $S^+ \alpha_5 S = \alpha_5$ приводять до висновку, що

$$A'_4 = A_4, \quad A'_5 = A_5, \quad (25.32)$$

тобто, що величини A_4 та A_5 є чотиривимірні інваріанті-скаляри. Запишемо тепер рівняння Дірака та спряжене до нього:

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^3 \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \frac{imc}{h} \alpha_4 \psi &= 0, \\ \sum_{k=0}^3 \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_k} \alpha_k - \frac{imc}{h} \bar{\psi} \alpha_4 &= 0. \end{aligned}$$

Домножимо перше з цих двох рівнянь на $\bar{\psi}$ зліва, а друге на ψ і додамо

$$\sum_{k=0}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} (\bar{\psi} \alpha_k \psi) = 0, \quad (25.33)$$

тобто

$$\frac{\partial A_1}{\partial x_1} + \frac{\partial A_2}{\partial x_2} + \frac{\partial A_3}{\partial x_3} + \frac{\partial A_0}{\partial x_0} = 0$$

або

$$\frac{\partial A_1}{\partial x} + \frac{\partial A_2}{\partial y} + \frac{\partial A_3}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} = 0 \quad (25.34)$$

Інтегруючи це рівняння по деякому об'єму τ , обмеженому поверхнею σ , одержимо

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\tau} A d\tau = -c \int_{\sigma} [A_1 \cos(n, x) + A_2 \cos(n, y) + A_3 \cos(n, z)] d\sigma \quad (25.35)$$

Одержане рівняння є рівнянням непереривності. Дійсно, величина A , рівна

$$A = \bar{\psi}_1 \psi_1 + \bar{\psi}_2 \psi_2 + \bar{\psi}_3 \psi_3 + \bar{\psi}_4 \psi_4. \quad (25.36)$$

має зміст густини імовірності і виступає як аналог $|\psi|^2$ теорії Шредінгера. Так і повинно бути, бо в теорії Шредінгера ψ -функція була скаляром, а в теорії Дірака ψ -функція є чотирикомпонентною величиною. Рівняння (25.35) можна записати в знайомій формі

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\tau} \bar{\psi} \psi d\tau = - \int_{\sigma} S_n d\sigma,$$

або

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\psi} \psi) + \operatorname{div} \vec{S} = 0, \quad (25.37)$$

де через $\bar{\psi} \psi$ записаний вираз (25.36), а 4-вектор \vec{S} має складові cA_k .

Ми бачимо, що згадані вище специфічні трансформаційні властивості ψ -функції Дірака забезпечують існування чотиривимірного вектора струму імовірності та додатно визначеної густини імовірності. Трансформаційний закон, за яким перетворюється ψ -функція Дірака, визначає особливий клас величин — спінори чотиривимірного простору. В зв'язку з тим, що деякі білінійні комбінації ψ , як ми бачили, перетворюються як компоненти 4-вектора, раніше ці величини називали напіввекторами або тензорами половинного рангу. Спінорами чотиривимірного простору називаються двокомпонентні величини, які перетворюються при просторовому обертанні за законом

$$\varphi' = S \varphi,$$

де S визначається формулою

$$S = \cos \frac{\omega}{2} - i \sin \frac{\omega}{2} (\lambda_1 \sigma_1^0 + \lambda_2 \sigma_2^0 + \lambda_3 \sigma_3^0),$$

у якій σ_i^0 — розглянуті нами раніше дворядні матриці. З такими спінорами ми зустрічаемось у нерелятивістській квантовій механіці при врахуванні спіну електрона¹.

¹W. Pauli, Zs. f. Phys. 43, 601 (1927). Див. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Квантовая механика, § 54. Гостехиздат (1948).

«Спінорне числення», яке узагальнює звичайне тензорне, було розвинене Ван-дер-Верденом в зв'язку з дослідженням рівняння Дірака¹, але задовго до цього, незалежно від фізичних застосувань, а з точки зору геометричної, загальна теорія спінорів у n -вимірному просторі була створена Е. Картаном²

§ 26. Загальні проблеми. Рівняння Дірака при наявності поля

Для узагальнення рівняння Дірака, побудованого для вільної частинки, на випадок наявності електромагнітного поля, нам треба знову використати аналогію з класичною механікою.

В класичній релятивістській механіці гамільтонова функція для частинки із зарядом $-e$ при наявності поля одержується з функції Гамільтона для вільної частинки шляхом заміни узагальнених імпульсів p_x, p_y, p_z на компоненти кількості руху P_x, P_y, P_z , рівні

$$P_x = p_x + \frac{e}{c} A_x, \quad P_y = p_y + \frac{e}{c} A_y, \quad P_z = p_z + \frac{e}{c} A_z, \quad (26.1)$$

де A_x, A_y, A_z — складові вектор-потенціалу електромагнітного поля, та додавання потенціальної енергії $-e\varphi$, де φ — скалярний потенціал. Зробимо відповідну побудову і в квантовій теорії, тобто запишемо гамільтоніан Дірака у вигляді

$$H = c [\alpha_1 P_x + \alpha_2 P_y + \alpha_3 P_z] + mc^2 \alpha_4 - e\varphi, \quad (26.2)$$

де

$$P_x = p_x + \frac{e}{c} A_x \quad \text{i т.д.}$$

при $p_x = -ih\frac{\partial}{\partial x}$ і т. д.

Важливим теоретичним аргументом на користь обраної форми H є градієнтна інваріантність хвильового рівняння з гамільтоніаном (26.2). Градієнтна інваріантність рівнянь, які враховують наявність електромагнітного поля, є необхідним критерієм їх придатності. Як відомо, електромагнітні потенціали \vec{A} та φ визначаються з точністю до перетворення

$$\vec{A}' = \vec{A} + \text{grad } f,$$

$$\varphi' = \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t}, \quad f = f(x, y, z, t), \quad (26.3)$$

яке залишає поля \vec{E} та \vec{H} незмінними. Відносно цього перетворення повинно бути інваріантним і хвильове рівняння у випадку наявності полів. Ця вимога означає, що запровадження перетворення (26.3) може вести лише до унітарного перетворення всіх операторів, які входять у хвильове рівняння, та хвильових функцій. Сформульована вимога задовольняється для гамільтоніана (26.2).

¹. L. van der Werd en, Göttinger Nachr., 100 (1929).

²Див. Э. Картан. Теория спиноров, ИЛ (1947). Коли відмовитись від вимоги інваріантності відносно відбиття, можна побудувати для частинок з масою спокою, рівною нулеві, Лорентц-інваріантне рівняння з двокомпонентною функцією ψ . Таке рівняння описувало би нейтріно в той час, коли рівняння Дірака описує електрон. Див. А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, Квантовая электродинамика, Физматгиз (1959), § 9.

Дійсно, нехай функція ψ задовольняє рівнянню

$$c \left[\alpha_1 \left(-ih \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A_x \right) \psi + \dots \right] + mc^2 \alpha_4 \psi - e\varphi \psi - ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \quad (26.4)$$

Розглянемо тепер рівняння

$$\begin{aligned} & c \left\{ \alpha_1 \left[-ih \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} \left(A_x + \frac{\partial f}{\partial t} \right) \right] \psi^* \dots \right\} + \\ & + mc^2 \alpha_4 \psi^* - e \left(\varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t} \right) \psi^* - ih \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = 0 \end{aligned} \quad (26.5)$$

і покладемо

$$\psi^* = S^+ \psi,$$

де S — невідоме унітарне перетворення; тоді одержимо

$$\begin{aligned} & c \left\{ \alpha_1 \left[-ih \frac{\partial S^+}{\partial x} \psi - ih S^+ \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{e}{c} A_x S^+ \psi + \frac{e}{c} \frac{\partial f}{\partial x} S^+ \psi \right] \dots \right\} + mc^2 \alpha_4 S^+ \psi - \\ & - e\varphi S^+ \psi + \frac{e}{c} \frac{\partial f}{\partial t} S^+ \psi - ih \frac{\partial S^+}{\partial t} \psi - ih S^+ \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \end{aligned}$$

або

$$\begin{aligned} & S^+ c \left\{ \alpha_1 \left[-ih \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A_x \right] \dots \right\} S (S^+ \psi) + S^+ mc^2 \alpha_4 S (S^+ \psi) + \\ & + S^+ (-e\varphi) S (S^+ \psi) - ih S^+ \frac{\partial}{\partial t} S (S^+ \psi) = 0. \end{aligned} \quad (26.6)$$

при умові

$$-ih \frac{\partial S^+}{\partial x_i} + \frac{e}{c} \frac{\partial f}{\partial x_i} S^+ = 0 \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z, x_4 = t.$$

Звідси випливає, що

$$S^+ = e^{-\frac{ie}{hc}f}, \quad S = e^{\frac{ie}{hc}f}. \quad (26.7)$$

При цьому виборі S маємо, що градієнтному перетворенню відповідає унітарне перетворення операторів у хвильовому рівнянні та відповідне перетворення функцій, так що коли ψ задовольняє рівняння (26.4), то

$$\psi^* = S^+ \psi = e^{-\frac{ie}{hc}f} \psi \quad (26.8)$$

задовольняє рівняння (26.5), яке одержується після градієнтного перетворення потенціалів, що й треба було показати.

Оскільки вектор-потенціал перетворюється при перетворенні Лорентца так, як градієнт, а скалярний потенціал перетворюється, як $-\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}$, то рівняння

$$H\psi - ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0$$

з оператором Гамільтона (26.2) є лорентц-інваріантним. Крім того, як легко перевірити, залишається в силі рівняння непереривності (25.33).

Розглянемо рівняння руху, які випливають зі знайденої форми оператора Гамільтона при наявності поля. Ми маємо на меті перевірити, чи одержуються квантові рівняння руху за формою аналогічними до класичних, як це мало місце в теорії Шредінгера. Виходимо з загального рівняння

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HL - LH) \quad (26.9)$$

і будемо підставляти $L = P_x, P_y, P_z, x, y, z$.

Покладемо $L = P_x = p_x + \frac{e}{c} A_x$. Для обчислення $\frac{dP_x}{dt}$ розглянемо дужку Пуассона:

$$[P_y, P_z] = \frac{i}{\hbar} (P_y P_z - P_z P_y) = \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) = \frac{e}{c} \mathfrak{H}_x.$$

У такий же спосіб визначаються дужки Пуассона для інших пар складових кількості руху. На підставі цього одержуємо:

$$\begin{aligned} \frac{dP_x}{dt} &= \frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{ic}{\hbar} [\alpha_2 (P_y P_x - P_x P_y) + \alpha_3 (P_z P_x - P_x P_z)] - \\ &- \frac{ie}{\hbar} (\varphi P_x - P_x \varphi) = e \left(\frac{1}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) - e \alpha_2 \mathfrak{H}_z + e \alpha_3 \mathfrak{H}_y, \end{aligned}$$

або

$$\frac{dP_x}{dt} = -e (\alpha_2 \mathfrak{H}_z - e \alpha_3 \mathfrak{H}_y) - e \mathfrak{E}_x, \quad (26.10)$$

З другого боку, покладаючи $L = x, y, z$, одержуємо зразу

$$\frac{dx}{dt} = \dot{x} = c \alpha_1, \quad \frac{dy}{dt} = \dot{y} = c \alpha_2, \quad \frac{dz}{dt} = \dot{z} = c \alpha_3. \quad (26.11)$$

За допомогою виразів для операторів $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ ми з (26.10) та аналогічних формул для інших складових одержуємо:

$$\begin{aligned} \frac{dP_x}{dt} &= -\frac{e}{c} (\dot{y} \mathfrak{H}_z - \dot{z} \mathfrak{H}_y) - e \mathfrak{E}_x = F_x, \\ \frac{dP_y}{dt} &= -\frac{e}{c} (\dot{z} \mathfrak{H}_x - \dot{x} \mathfrak{H}_z) - e \mathfrak{E}_y = F_y, \\ \frac{dP_z}{dt} &= -\frac{e}{c} (\dot{x} \mathfrak{H}_y - \dot{y} \mathfrak{H}_x) - e \mathfrak{E}_z = F_z, \end{aligned} \quad (26.12)$$

де F_{x_i} — оператори відповідних складових сили.

Ці рівняння за формулою збігаються з класичними. Повернемося тепер до використаних нами рівнянь (26.11). Вони визначають оператори швидкості частинки, які не комутують між собою, не зв'язані в прямий і простий спосіб з операторами складових імпульсу, і власні значення кожного з них рівні $\pm c$. На перший погляд здається, що теорія в цьому разі приводить до парадоксального результату, бо виміряні на досліді значення швидкості не дорівнюють $\pm c$, а можуть приймати різні значення в інтервалі, обмеженому числами $\pm c$. Але в дійсності ніякого парадокса немає. Одержаній результат нерозривно зв'язаний з наявністю в теорії Дірака станів вільної частинки з

від'ємною енергією. Ці обидва результати мають глибокий фізичний зміст в зв'язку з античастинками. Ці проблеми ми більш докладно обговоримо далі, а зараз підкреслимо лише факт, що формальні аналогії з класичною теорією обмежені і релятивістська квантова теорія веде до нових якісних наслідків і не тільки у порівнянні з класичною теорією, але і у порівнянні з нерелятивістською квантовою механікою.

Момент кількості руху та спін

Застосуємо тепер загальну формулу похідної від оператора по часу (26.9) до операторів σ_x , σ_y , σ_z .

Для зручності обчислення дужок Пуассона оберемо оператор Дірака у формі, в якій фігуруватимуть матриці ρ та σ . Використовуючи формули (24.24), які дають вирази матриць a_k через матриці ρ та σ , одержимо

$$H = c\rho_a (\sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z) + mc^2 \rho_c - e\varphi. \quad (26.13)$$

Зважаючи на властивості матриць ρ та σ , ми тепер матимемо

$$\frac{d\sigma_x}{dt} = \frac{i}{\hbar} (H\sigma_x - \sigma_x H) = \frac{ic}{\hbar} \rho_a [(\sigma_y \sigma_x - \sigma_x \sigma_y) P_y + (\sigma_z \sigma_x - \sigma_x \sigma_z) P_z],$$

або

$$\frac{d\sigma_x}{dt} = \frac{2c}{\hbar} \rho_a (\sigma_z P_y - \sigma_y P_z). \quad (26.14)$$

Повертаючись до матриць a_k , ми, за допомогою (26.11), приходимо до виразу

$$\frac{\hbar}{2} \frac{d\sigma_x}{dt} = -\dot{y}P_z + \dot{z}P_y. \quad (26.15)$$

В такий же спосіб одержуємо

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{2} \frac{d\sigma_y}{dt} &= -\dot{z}P_x + \dot{x}P_z, \\ \frac{\hbar}{2} \frac{d\sigma_z}{dt} &= -\dot{x}P_y + \dot{y}P_x. \end{aligned}$$

Праву частину (26.15) перепишімо так:

$$-\dot{y}P_z + \dot{z}P_y = -\frac{d}{dt} (yP_z - zP_y) + y \frac{dP_z}{dt} - z \frac{dP_y}{dt}.$$

Тоді, проробивши таку заміну і в рівняннях для σ_y та σ_z , одержимо

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(yP_z - zP_y + \frac{\hbar}{2} \sigma_x \right) &= yF_z - zF_y, \\ \frac{d}{dt} \left(zP_x - xP_z + \frac{\hbar}{2} \sigma_y \right) &= zF_x - xF_z, \\ \frac{d}{dt} \left(xP_y - yP_x + \frac{\hbar}{2} \sigma_z \right) &= xF_y - yF_x, \end{aligned} \quad (26.16)$$

де оператори складових сили F_{x_i} визначені рівняннями (26.12).

Одержана теорема є аналогом класичної теореми моментів. Величинами, що мають зміст операторів складових моменту кількості руху, є

$$\begin{aligned} M_x &= yP_z - zP_y + \frac{\hbar}{2}\sigma_x, \\ M_y &= zP_x - xP_z + \frac{\hbar}{2}\sigma_y, \\ M_z &= xP_y - yP_x + \frac{\hbar}{2}\sigma_z, \end{aligned} \quad (26.17)$$

і ми бачимо, що до операторів складових моменту кількості руху, визначених нами раніше в теорії Шредінгера, додаються члени, які, відповідно, є операторами складових власного або спінового моменту кількості руху частинки. Ці додаткові спінові члени не мають ніякого аналога в класичній теорії. При переході до класичної теорії в рівності (26.15) зникають і ліва і права частини (бо в класичній теорії кількість руху пропорціональна до швидкості і $\hbar = 0$).

Завдяки векторіальним властивостям операторів $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ ми можемо говорити про вектор спіну із складовими

$$\frac{\hbar}{2}\sigma_x, \frac{\hbar}{2}\sigma_y, \frac{\hbar}{2}\sigma_z.$$

Оскільки власні значення операторів σ дорівнюють ± 1 , то власні значення операторів складових спінового моменту становлять $\pm \frac{\hbar}{2}$. Таким чином, рівняння Дірака приводить до існування спіну і описує частинки, для яких при вимірюванні проекції спіну одержуються значення $\pm \frac{\hbar}{2}$, або, в одиницях, $\hbar, \pm \frac{1}{2}$ ¹¹. Такими частинками є, зокрема, електрони². В дальншому ми і будемо їх мати на увазі.

Кінетична енергія електрона

Відкидаючи у повному гамільтоніані член, що описує потенціальну енергію — $e\varphi$, ми одержимо оператор

$$T = c(\alpha_1 P_x + \alpha_2 P_y + \alpha_3 P_z) + mc^2 \alpha_4, \quad (26.18)$$

або

$$T = c\rho_a (\sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z) + mc^2 \rho_c, \quad (26.19)$$

який ми розглядалимо як оператор для кінетичної енергії. У класичній релятивістській механіці кінетична енергія визначається виразом

$$T = mc^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (26.20)$$

¹¹Зауважимо, що перша послідовна релятивістська теорія електрона зі спіном в рамках класичної механіки була розроблена Я. І. Френкелем у 1926 році. Zs. f. Phys., 37, 243 (1926).

²Як буде видно з дальншого, рівняння Дірака описує електрон та позіtron. Відкриття антипротона говорить за те, що рівняння Дірака, можливо, придатне для опису вільного протона, але це остаточно ще не з'ясоване.

і для неї має місце рівняння

$$\frac{dT}{dt} = -e(\dot{x}\mathfrak{E}_x + \dot{y}\mathfrak{E}_y + \dot{z}\mathfrak{E}_z). \quad (26.21)$$

Побудуємо квантові рівняння руху для оператора T і покажемо, що з них випливає співвідношення, яке збігається за формою з (26.21) і, по-друге, що абсолютна величина власних значень цього оператора більша за mc^2 , у згоді з (26.20). Для цього у рівняння

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}(HT - TH)$$

підставимо

$$H = T - e\varphi,$$

тоді одержимо

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{ie}{\hbar}(T\varphi - \varphi T) = e \left(\alpha_1 \frac{\partial A_x}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial A_y}{\partial t} + \alpha_3 \frac{\partial A_z}{\partial t} \right) + \\ &+ ec \left(\alpha_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) \end{aligned}$$

або, на підставі (26.11),

$$\frac{dT}{dt} = -e(\dot{x}\mathfrak{E}_x + \dot{y}\mathfrak{E}_y + \dot{z}\mathfrak{E}_z),$$

що точно збігається за виглядом з (26.21). Складемо тепер оператор T^2 , використовуючи вираз T (26.19) та властивості матриць σ, ρ :

$$T^2 = m^2 c^4 + c^2 P^2, \quad (26.22)$$

де введений для зручності самоспряженій оператор P дорівнює

$$P = \sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z. \quad (26.23)$$

Якщо позначити власні значення оператора cP через cP' , то власні значення оператора T^2 можна буде записати так:

$$T'^2 = m^2 c^4 + c^2 P'^2,$$

звідки

$$T' = \pm mc^2 \sqrt{1 + P'^2 / m^2 c^2}. \quad (26.24)$$

Отже, дійсно,

$$|T'| > mc^2.$$

На протилежність класичній релятивістській механіці, де у відповідній формулі для кінетичної енергії обирається знак плюс перед радикалом, ми повинні врахувати обидва знаки.

Дійсно, припустимо, що T' є власне значення оператора кінетичної енергії та ψ — відповідна власна функція

$$c(\alpha_1 P_x + \alpha_2 P_y + \alpha_3 P_z) \psi + mc^2 \alpha_4 \psi = T' \psi \quad (26.25)$$

і розглянемо функцію $\psi^* = \alpha_5 \psi$; підставимо цю функцію в рівняння (26.25):

$$T\psi^* = T\alpha_5 \psi = -\alpha_5 T\psi = -\alpha_5 T'\psi = -T'\alpha_5 \psi.$$

Отже, маємо, що

$$T\psi^* = -T'\psi^*, \quad (26.26)$$

тобто — T' є теж власним значенням оператора T .

Ми одержали нові важливі результати, які є специфічним здобутком релятивістської квантової механіки. Це є, по-перше, встановлення існування власного моменту кількості руху електрона — спіну, по-друге, зафіксована рівняннями (26.11) відсутність безпосереднього, аналогічного класичному, зв'язку між операторами компонент швидкості та відповідними операторами компонент импульсу і рівність власних значень операторів складових швидкості $\pm c$, і, нарешті, щойно доведене існування від'ємних власних значень кінетичної енергії.

Якщо наявність спіну не викликає, на перший погляд, труднощів у фізичному розумінні, хоча б тому, що аналіз спектроскопічних даних ще до створення теорії Дірака привів Уленбека та Гаудсміта до гіпотези про спін електрона¹ і відповідне узагальнення рівняння Шредінгера для врахування спіну було виконане Паулі² (див. далі), то у всякім разі два останні факти, здобуті теорією Дірака, викликали в свій час найбільш утруднення у фізичному тлумаченні. Але, як з'ясувалося, саме у цих пунктах зосереджений глибокий фізичний зміст і те, що вважалося на перших кроках незрозумілим недоліком теорії Дірака, виявилося одним з найбільш фундаментальних і фізично найглибших її досягнень.

Розглянемо більш детально питання про оператори швидкості та зв'язок формул (26.11) зі станами від'ємної енергії. Нехай маємо вільний електрон, що описується гамільтоніаном:

$$H = c \sum_{k=1}^3 \alpha_k p_k + mc^2 \alpha_4 = c \sum_{k=1}^3 \alpha_k p_k + \alpha_4 \varepsilon_0;$$

імпульс електрона є інтегралом руху і комутує з H , але оператор швидкості $c\vec{a}$ ($c\alpha_1$, $c\alpha_2$, $c\alpha_3$) не комутує з H . Дійсно,

$$H\alpha_k + \alpha_k H = 2cp_k \quad (k = 1, 2, 3).$$

Покладемо

$$2p_k = Hp_k H^{-1} + H^{-1}p_k H,$$

тоді бачимо, що

$$H(\alpha_k - cp_k H^{-1}) + (a_k - cp_k H^{-1}) H = 0. \quad (26.27)$$

¹G. E. Uhlenbeck a S. Gaudsmit, Die Naturwissenschaft, 13, 953 (1925); Nature 117, 264 (1926). Незалежно ця гіпотеза висловлювалась F. R. Bichowsky a H. C. Urey. Proc. Nat. Acad. Sci. 12, 80 (1926).

²W. Pauli, Zs. f. Phys. 43, 60 (1927).

Отже, оператор

$$\eta_k = a_k - cp_k H^{-1}$$

антикомутує з H . Пригадаємо тепер, що для оператора, явно не залежного від часу, квантові рівняння руху мають вигляд

$$\frac{dL}{dt} = \frac{i}{\hbar} (HL - LH).$$

Це рівняння можна проінтегрувати, оскільки H є інтегралом руху¹

$$L(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} L e^{\frac{i}{\hbar} H t}, \quad (26.28)$$

як ми знаємо з загальної теорії (§7). Коли L комутує з оператором Гамільтона, то $L(t) = L$. Коли ж L антикомутує з H , то ми одержуємо

$$L(t) = \exp((-2i/\hbar) H t) L = L \exp\left(\frac{2i}{\hbar} H t\right), \quad (26.29)$$

бо L антикомутує зі всіма непарними степенями H і комутує зі всіма його парними степенями. Таким чином, оператор, який антикомутує з оператором енергії, залежить від часу в чисто коливний спосіб.

Застосуємо цей результат до оператора η_k . Тоді

$$c\alpha_k = c^2 p_k H^{-1} + c\eta_k \exp\left(\frac{2i}{\hbar} H t\right), \quad (26.30)$$

тобто складова швидкості є сумаю двох операторів. Перша складова $c^2 p_k H^{-1}$ відповідає звичайному зв'язку з імпульсом² і може бути названою, за Шредінгером³, «макрошвидкістю», а друга коливна частина — «мікрошвидкістю». Перша складова є швидкість, що відповідає трансляційному рухові. Дійсно, оскільки ми завжди маємо справу з середнім значенням швидкості частинки з додатною енергією по короткому проміжку часу, то при його обчисленні коливна частина дає нуль і експериментально спостереженим значенням швидкості відповідатиме лише оператор «макрошвидкості».

Інтегруючи співвідношення

$$\frac{dx_k}{dt} = c\alpha_k,$$

ми одержимо, відповідно, для оператора координати

$$x_k(t) = x_k + c^2 p_k H^{-1} t - i\eta_k c h \frac{H^{-1}}{2} e^{\frac{2i}{\hbar} H t}, \quad (26.31)$$

де останній член описує додатковий «мікрорух» електрона (Zitterbewegung), наявність якого обумовлює спін електрона.

¹Ми вживаємо, як і раніше для гейзенбергівського представлення операторів, позначення: L_t або $L(t)$.

² $c^2 p_k H^{-1} = c^2 H^{-1} p_k$

³E Schrödinger, Sitz. Preuss. Akad., XXIV (1930)

Для ілюстрації зв'язку цього «мікроруху» з наявністю станів з від'ємною енергією введемо знаковий оператор (визначений в просторі імпульсів):

$$\Lambda = \frac{\sum \alpha_k p_k + \alpha_4 mc}{\sqrt{m^2 c^2 + P^2}} = |H|^{-1} H = H |H|^{-1}, \quad (26.32)$$

з власними значеннями ± 1 , які визначають знак власних значень H^1 . Оператори Λ та H мають спільні власні функції. Отже, коли ψ_ω є власного функцією H для власного значення ω (для розглядуваного випадку вільного електрона ω), то

$$\Lambda \psi_w = H |H|^{-1} \psi_w = \frac{1}{|w|} H \psi_w = \frac{w}{|w|} \psi_w. \quad (26.33)$$

Власне значення оператора Λ дорівнює $\Lambda_w = +1$, коли $w > 0$, та $\Lambda_w = -1$, коли $w < 0$. Оператор Λ є оамоспряженим і унітарним $\Lambda^+ = \Lambda$, $\Lambda^+ = \Lambda^{-1}$, бо $\Lambda^2 = 1$, і це означає, що $\Lambda = \Lambda^{-1}$.

Розглянемо деякий оператор L і підрахуємо матричні елементи оператора

$$\Lambda L \Lambda^{-1} = \Lambda L \Lambda, \quad (26.34)$$

вважаючи для простоти спектр H дискретним та використовуючи діагональність матриці Λ :

$$(\Lambda L \Lambda)_{w_1 w_2} = \sum_{w_3 w_4} \Lambda_{w_1 w_3} L_{w_3 w_4} \Lambda_{w_4 w_2} = \Lambda_{w_1} \Lambda_{w_2} L_{w_1 w_2}, \quad (26.35)$$

де $\Lambda_{w_1} = 1$, коли $w_1 > 0$, та $\Lambda_{w_1} = -1$, коли $w_1 < 0$. Отже матричні елементи оператора $(\Lambda L \Lambda)$ збігаються з елементами оператора L для станів, які відносяться до одного і того самого знака енергії та протилежні за знаком для станів різного типу відносно знаків енергії. Звідси випливає, що оператор

$$L_a = \frac{1}{2} (L + \Lambda L \Lambda) \quad (26.36)$$

має відмінні від нуля матричні елементи тільки для станів одного і того ж типу і ці елементи рівні відповідним елементам L , у той час, коли оператор

$$L_b = \frac{1}{2} (L - \Lambda L \Lambda) \quad (26.37)$$

має відмінні від нуля матричні елементи в протилежному випадку — коли стани відносяться до різних типів.

Отже, кожний оператор L можна записати у вигляді суми «парної» частини L_a та «непарної» L_b :

$$L = L_a + L_b,$$

У випадку оператора швидкості, розглянутого вище, $L = c \vec{\alpha} (c \alpha_1, c \alpha_2, c \alpha_3)$:

$$\Lambda \vec{\alpha} \Lambda = \frac{1}{|H|^2} H \vec{\alpha} H = -\frac{H^2}{|H|^2} \vec{\alpha} + \frac{2cH}{|H|^2} \vec{p} = -\vec{\alpha} + 2cH^{-1} \vec{p}, \quad (26.38)$$

¹Див. більш докладно В. Паули, Общие принципы волновой механики, ОГИЗ, Гостехиздат (1947), ч. II, § 2.

бо $\vec{\alpha}$ комутує з $|H|$, який не містить матриць α ($P^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$), та має місце співвідношення $H\vec{\alpha} + \vec{\alpha}H = 2c\vec{p}$. Побудувавши «парну» частину оператора $\vec{\alpha}$:

$$\vec{\alpha}_a = \frac{1}{2} (\vec{\alpha} + \Lambda \vec{\alpha} \Lambda) = c H^{-1} \vec{p}, \quad (26.39)$$

бачимо, що вона визначає середню швидкість, або, як ми казали,— макрошвидкість. Коливна ж частинка швидкості співпадає з «непарною» частиною \vec{a}_b , відмінні від нуля матричні елементи якої відповідають переходам між станами різного типу. Виключити з теорії від'ємні значення енергії здавалося можливим (Шредінгер), приводячи у відповідність фізичним величинам лише «парні» частини операторів. Але такий підхід вдається реалізувати лише у випадку вільної частинки; при наявності зовнішніх полів така теорія не може бути сформульована у лорентц-інваріантний спосіб. Просте ігнорування станів з від'ємною кінетичною енергією неможливе в зв'язку з необхідністю розгляду повної системи власних функцій операторів. Як практичний приклад, можна привести теорію збурень, де правильні результати у вищих наближеннях одержуються лише тоді, коли — при розгляді переходів у проміжні стани — стани з від'ємною енергією треба враховувати рівноправно зі станами з додатною енергією.

Таким чином, стани з від'ємною енергією повинні мати хоч і не безпосередній, але цілком певний фізичний зміст. Цей зміст з'ясовується в зв'язку з античастинками, а в нашому конкретному випадку в зв'язку з позитронами. Дірак подав роз'яснення цього питання ще до експериментального відкриття позитрона, останнє остаточно підтвердило правильність теорії.

Перетворення зарядового спряження. Позитрони

Встановимо зараз відповідність між станами від'ємної енергії частинок з зарядом $-e$ і станами додатної енергії частинок з зарядом $+e$ та тою самою масою. Розглянемо рівняння Дірака при наявності поля

$$c \sum_{i=1}^3 \alpha_i \left(-ih \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{e}{c} A_i \right) \psi + mc^2 \alpha_4 \psi - e\varphi \psi - ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \quad (26.40)$$

і запишемо, спряжене до нього,

$$c \sum_{i=1}^3 \left(ih \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{e}{c} A_i \right) \bar{\psi} \alpha_i + mc^2 \bar{\psi} \alpha_4 - e\varphi \bar{\psi} + ih \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = 0. \quad (26.41)$$

Запровадимо функцію

$$\psi' = \alpha_4 \psi \quad (26.42)$$

$$\bar{\psi} = \bar{\psi}' \alpha_4,$$

підстановка якої у (26.41) дає

$$c \sum_{i=1}^3 \left(ih \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{e}{c} A_i \right) \bar{\psi}' \alpha_4 \alpha_i + mc^2 \bar{\psi}' \alpha_4 \alpha_4 - e\varphi \bar{\psi}' \alpha_4 + ih \frac{\partial \bar{\psi}'}{\partial t} \alpha_4 = 0.$$

або, завдяки властивостям матриць α ,

$$c \sum_{i=1}^3 \left(-ih \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{e}{c} A_i \right) \bar{\psi}' \alpha_i \alpha_4 + mc^2 \bar{\psi}' \alpha_4 \alpha_4 - e\varphi \bar{\psi}' \alpha_4 + ih \frac{\partial \bar{\psi}'}{\partial t} \alpha_4 = 0.$$

Помножаючи на α_4 справа, одержимо

$$c \sum_{i=1}^3 \left(-ih \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{e}{c} A_i \right) \bar{\psi}' \alpha_i + mc^2 \bar{\psi}' \alpha_4 - e\varphi \bar{\psi}' + ih \frac{\partial \bar{\psi}'}{\partial t} = 0. \quad (26.43)$$

Введемо тепер унітарну неермітову матрицю G , визначену так, що

$$\alpha_i^t = -G \alpha_i G^{-1}, \quad (26.44)$$

де a_i^t — транспоновані матриці Дірака, та нові функції

$$\psi^G = G^{-1} \bar{\psi}'. \quad (26.45)$$

У цих нових функціях рівняння (26.43) матиме вигляд

$$c \sum_{i=1}^3 \alpha_i^t \left(-ih \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{e}{c} A_i \right) G \psi^G + mc^2 \alpha_4^t G \psi^G - e\varphi \psi^G + ih \frac{\partial \psi^G}{\partial t} = 0.$$

Застосовуючи зліва оператор G^{-1} і використовуючи співвідношення $G^{-1} a_i^t = -a_i G^{-1}$, після зміни знаку всіх членів рівняння одержимо:

$$c \sum_{i=1}^3 \alpha_i \left(-ih \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{e}{c} A_i \right) \psi^G + mc^2 \alpha_4 \psi^G + e\varphi \psi^G - ih \frac{\partial \psi^G}{\partial t} = 0. \quad (26.46)$$

Останнє рівняння легко порівняти з (26.40) і побачити, що ψ^G описує частинку, заряд якої протилежний до заряду частинки, яка описується функцією ψ (рівняння (26.40)). Можна переконатися в тому, що при застосуванні операції зарядового спряження (26.47) до хвильових функцій Дірака чотиривимірний вектор струму та заряду змінює знак.

Існування станів з від'ємною енергією у безпосередньому розумінні приводить до труднощів, які можна бачити на прикладі так званого парадокса Клейна¹. Реальні вільні електрони мають завжди додатну енергію, і відповідні їх стани є стабільними. Розглянемо, однак, до чого приводить явище проходження частинок крізь потенціальний бар'єр, коли враховувати стани з від'ємною кінетичною енергією. Нехай в одновимірному випадку електростатична потенціальна енергія має хід, зображений на рис. 25, де W означає повну енергію.

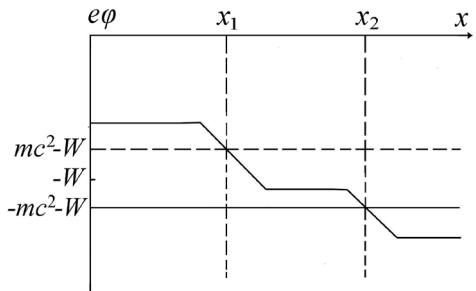


Рис. 25.

¹O. Klein, Zs. f. Phys., 52, 157 (1929)

Маємо

$$\begin{aligned} W + e\varphi &> mc^2 & x < x_1, \\ mc^2 &> W + e\varphi > -mc^2 & x_1 < x < x_2, \\ W + e\varphi &< -mc^2 & x > x_2. \end{aligned}$$

За класичною механікою, електрон не може бути в області $x_1 < x < x_2$, бо в цій області його імпульс

$$p(x) = \left| \frac{(W + e\varphi)^2}{c^2} - m^2 c^2 \right|^{1/2}$$

стає уявним, отже, перехід з області $x < x_1$ до області $x > x_2$ в класичній механіці неможливий. В квантовій теорії цей перехід не є забороненим завдяки тунельному ефекту. Підкреслимо, що відміна від нерелятивістської теорії тунельного ефекту полягає в тому, що релятивістський імпульс залишається дійсним не тільки тоді, коли $W + e\varphi > mc^2$, але і тоді, коли $W + e\varphi < -mc^2$. Отже, парадокс Клейна полягає в можливості переходу електрона зі стану з додатною кінетичною енергією до стану з від'ємним власним значенням оператора T , при тому самому значенні повної енергії W .

Роз'яснення цього положення та фізична інтерпретація станів з від'ємною кінетичною енергією дала теорія «дірок» Дірака¹. Те, що електрони з від'ємними кінетичними енергіями не спостерігаються, а спостерігаються позитрони з додатними енергіями, пояснюється цією теорією, створеною за два роки до експериментального відкриття позитрона.

Суть теорії «дірок» полягає у відповідному означенні «вакууму» як стану з мінімальною енергією серед станів, для яких кількість частинок в кожному індивідуальному стані задовільняє принципу Паулі, тобто тій умові, що кількість частинок у кожному невиродженному стані може бути або 0 або 1 (квантування за Фермі—Діраком див. далі розділ X).

Таким чином, під вакуумом треба розуміти такий стан, у якому всі рівні від'ємні енергії від $-mc^2$ до $-\infty$ (для вільного електрона) є зайнятими. Відповідні стани з додатною енергією у вакуумному стані є вільними.

Вакуум є станом початку відліку для заряду, енергії та імпульсу. Під впливом зовнішнього поля, яке надає енергію $> 2mc^2$, електрон може перейти зі стану від'ємної енергії до стану з додатною енергією. В цьому випадку у фоні електронів з від'ємною енергією утворюється вакансія — дірка. Парадокс Клейна знаходить тепер просте розв'язання. В нормальному стані електрони з додатною енергією не можуть перейти в стани від'ємної енергії, бо останні всі зайняті. Перехід стає можливим лише при наявності дірки.

Коли один з електронів з енергією $W_e = -|T'|$ та імпульсом \vec{p}_e вилучається, то вся система набуває, згідно з означенням вакууму, відмінні від нуля заряд, енергію та імпульс:

$$W_p = -W_e = |T'|, \quad e_p = -e_e, \quad \vec{p}_p = -\vec{p}_e. \quad (26.47)$$

Дірка у фоні електронів, з від'ємною енергією володіє додатною енергією та додатним зарядом; а її імпульс та спін протилежні до імпульсу та спіну

¹П. А. М. Дірак, Основы квантовой механики, М.—Л. (1937); Принципы квантовой механики, Физматгиз (1960).

електрона з відповідною від'ємною енергією — дірка у фоні електронів відповідає позитрону.

Відповідно, перехід електрона із стану з від'ємною енергією в стан з додатною енергією інтерпретується як народження пари: електрона та позитрона. Обернений процес репрезентує анігіляцію пари. Утворення пар було одним з найбільш близьких прогнозів теорії. Теорія дірок веде до дальнього поглиблена вивчення фізичних властивостей вакууму. Так, при наявності зовнішнього поля (наприклад, кулонівського поля ядра) рівні від'ємної енергії відрізняються від відповідних рівнів для вільного електрона. Це веде до того, що деякі рівні від'ємної енергії виявляються вільними, а деякі рівні додатної енергії заповненими — з'являється певна кількість пар. Утворені пари аналогічні, в певній мірі, диполям, що виникають при поляризації діелектрика у зовнішньому полі. Поляризація вакууму зв'язана з цілим рядом ефектів, які мають фізичний сенс і виявлені експериментально (зсув рівнів атомних електронів, аномальний магнітний момент електрона і т. д.). Ми не будемо зараз обговорювати ці проблеми більш детально, маючи на увазі спеціальні джерела¹.

Зауважимо лише таке. Теорія дірок дала близьку передбачення та згоду з досвідом, але формулювання теорії не є симетричним відносно частинок та античастинок; саме уявлення про безмежно заселений фон частинок з від'ємною енергією є метафізичним та незадовільним².

Процеси народження та знищення пар частинки-античастинки описуються сучасною загальною квантовою теорією поля. В цій теорії процес народження пари безпосередньо інтерпретується як народження (сумісне), додатно та від'ємно заряджених двох частинок без зв'язку з концепцією дірок. Античастинки при цьому можуть описуватись хвильовою функцією, зв'язаною з функцією частинок перетворенням зарядової спряженості. У теорії квантованих полів, зокрема в теорії квантованого спінорного поля, труднощів з від'ємними рівнями немає і вся теорія набуває рис послідовності і чіткості.

§ 27. Рівняння другого порядку. Рівняння Паулі Криволінійні координати

Ітероване рівняння Дірака

Запишемо рівняння Дірака для вільного електрона у вигляді

$$\sum_{k=1}^3 \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \frac{imc}{\hbar} \alpha_4 \psi + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \quad (27.1)$$

і застосуємо зліва до обох боків рівняння оператор

$$-\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{l=1}^3 \alpha_l \frac{\partial}{\partial x_l} + \frac{imc}{\hbar} \alpha_4. \quad (27.2)$$

Зберігаючи порядок дій операторів α_i , ми одержимо

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \sum_{l=1}^3 \sum_{k=1}^3 \alpha_l \alpha_k \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_k} + \frac{imc}{\hbar} \sum_{k=1}^3 (\alpha_k \alpha_4 + \alpha_4 \alpha_k) \frac{\partial \psi}{\partial x_k} - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \psi = 0,$$

¹Зараз є ряд прекрасних книг з теорії квантованих полів, частину яких ми цитуємо.

²Див. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения ИЛ (1956), § 11–12; ГИТГЛ (1940), § 19.

або, симетризуючи,

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \sum_{l=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{1}{2} (\alpha_l \alpha_k + \alpha_k \alpha_l) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_k} + \\ & + \frac{imc}{h} \sum_{k=1}^3 (\alpha_k \alpha_4 + \alpha_4 \alpha_k) \frac{\partial \psi}{\partial x_k} - \frac{m^2 c^2}{h^2} \psi = 0 \end{aligned} \quad (27.3)$$

Звідси, користуючись властивостями матриць α_i , маємо

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \Delta \psi - \frac{m^2 c^2}{h^2} \psi. \quad (27.4)$$

Розглянемо тепер рівняння Дірака при наявності електромагнітного поля¹:

$$\sum_{k=1}^3 \alpha_k \left(\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{ie}{hc} A_k \right) \psi + \frac{imc}{h} \alpha_4 \psi - \frac{ie}{hc} \varphi \psi + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \quad (27.5)$$

Застосуємо тепер зліва оператор

$$-\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \alpha_k \left(\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{ie}{hc} A_k \right) + \frac{imc}{h} \alpha_4 + \frac{ie}{hc} \varphi \quad (27.6)$$

і одержимо

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \frac{ie}{hc^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \psi + \frac{ie}{hc^2} \varphi \frac{\partial \psi}{\partial t} - \sum_{k=1}^3 \frac{a_k}{c} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t \partial x_k} - \sum_k \alpha_k \frac{ie}{hc^2} \frac{\partial A_k}{\partial t} \psi - \\ & - \frac{ie}{hc^2} \sum_k \alpha_k A_k \frac{\partial \psi}{\partial t} + \sum_k \frac{a_k}{c} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t \partial x_k} + \frac{ie}{hc^2} \sum_k \alpha_k A_k \frac{\partial \psi}{\partial t} + \\ & + \sum_k \left(\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{ie}{hc} A_k \right)^2 \psi + \sum_{k,l} \alpha_l \alpha_k \left(\frac{\partial}{\partial x_l} + \frac{ie}{hc} A_l \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{ie}{hc} A_k \right) \psi - \\ & - \frac{ie}{hc} \sum_k \alpha_k \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \psi - \frac{ie}{hc} \sum_k \alpha_k \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x_k} - \frac{ie}{hc} \sum_k \alpha_k \frac{ie}{hc} A_k \varphi \psi - \\ & - \frac{m^2 c^2}{h^2} \psi + \frac{ie}{hc} \sum_k \alpha_k \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \left(\frac{ie}{hc} \right)^2 \sum_k \alpha_k A_k \varphi \psi + \\ & + \frac{e^2}{h^2 c^2} \varphi^2 \psi + \frac{ie}{hc^2} \varphi \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \end{aligned}$$

¹За допомогою матриць γ_k це рівняння можна записати так:

$$\sum_{k=1}^4 \gamma_k \left(\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{ie}{hc} \Phi_k \right) \psi + \frac{mc}{h} \psi = 0.$$

де Φ_k — компоненти чотиривимірного потенціалу

Після зведення подібних членів та використання властивостей матриць α та співвідношень (24.22) рівняння значно спрощується:

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \frac{2ie}{hc} \varphi \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{ie}{hc} (\vec{\alpha} \vec{\mathfrak{E}}) \psi - \frac{e}{hc} (\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{H}}) + \frac{ie}{hc^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \psi + \frac{e^2}{h^2 c^2} \varphi^2 \psi - \frac{m^2 c^2}{h^2} \psi + \sum_k \left(\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{ie}{hc} A_k \right)^2 \psi = 0, \quad (27.7)$$

де ми використали вирази електричного та магнітного полів через потенціали.

Якщо розкрити останній вираз у одержаній формулі та прийняти до уваги умову калібрування потенціалів за Лорентцом:

$$\operatorname{div} \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0,$$

то одержані рівняння другого порядку можна ще записати так:

$$-\Delta \psi + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \frac{2ie}{hc} \left(\vec{A} \operatorname{grad} \psi + \frac{\varphi}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) + \frac{m^2 c^2}{h^2} \psi + \frac{e^2}{h^2 c^2} (A^2 - \varphi^2) \psi + \frac{e}{hc} (\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{H}}) \psi - \frac{ie}{hc} (\vec{\alpha} \vec{\mathfrak{E}}) \psi = 0. \quad (27.8)$$

Формули (27.7), (27.8), які є рівняннями другого порядку, відрізняються від релятивістського узагальнення рівняння Шредінгера, запропонованого до створення теорії Дірака, наявністю членів, що містять матриці σ та α^1 . Далі, ці рівняння є системою чотирьох рівнянь для чотирьох функцій $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$, але при нашому виборі матриць α_k , у перші два рівняння входять лише дві функції ψ_1 та ψ_2 , а в інші два рівняння лише — ψ_3, ψ_4 , так що система (27.7) або (27.8) розпадається на дві окремі системи двох рівнянь другого порядку. Ми маємо зараз зможу перейти до нерелятивістської квантової механіки частинок зі спіном. Для цього зробимо підстановку

$$\psi = \psi^* \exp \left(-\frac{imc^2}{h} t \right) \quad (27.9)$$

і будемо вважати, що ψ^* — повільно змінна функція часу у порівнянні з ψ . Це означає, що у виразі для функції стаціонарного стану

$$\psi = \psi_0 \exp \left(-\frac{i}{\hbar} (mc^2 + E) t \right), \quad W = mc^2 + E \quad (27.10)$$

ми вважаємо

$$E \ll mc^2. \quad (27.11)$$

Здійснюючи підстановку та помножуючи всі члени рівняння на $\frac{\hbar^2}{2m}$, матимемо

$$\frac{1}{2mc^2} \left\{ \left[e^2 \varphi^2 + iehc (\vec{\alpha} \vec{\mathfrak{E}}) + ieh \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right] \psi^* + 2ieh \varphi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} - h^2 \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial t^2} \right\} =$$

¹Див. Я. И. Френкель, Волновая механика, ч. II, ГТТИ (1934); Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ (1957), § 42.

$$= \frac{1}{2m} \sum_k \left(p_k + \frac{e}{c} A_k \right)^2 \psi^* - e\varphi \psi^* + \frac{he}{2mc} (\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{H}}) \psi^* - ih \frac{\partial \psi^*}{\partial t}. \quad (27.12)$$

Виконаємо тепер формальний граничний перехід $c \rightarrow \infty$ в лівій частині (27.12), залишаючи праву частину незмінною. Такий граничний перехід необхідний для переходу до нерелятивістської квантової механіки зі спіном. Швидкість світла c у правій частині рівняння (27.12) є присутньою в членах магнітного походження і зв'язана з вибором одиниць. В зв'язку з цим у правій частині рівняння (27.12) всі члени залишаються незмінними у розглядуваному граничному переході. Одержано

$$\left\{ \frac{1}{2m} \sum_k \left(p_k + \frac{e}{c} A_k \right)^2 - e\varphi + \frac{he}{2mc} (\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{H}}) \right\} \psi^* - ih \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = 0. \quad (27.13)$$

Здобуте рівняння є узагальненням рівняння Шредінгера на випадок наявності магнітного поля.

Рівняння Паулі та магнітний момент електрона

В рівняння (27.13) входять чотирирядні матриці σ . Якщо ми оберемо матриці σ у вигляді (24.11), то система рівнянь (27.13) розпадеться на дві системи двох рівнянь, з яких одна є простим повторенням другої. Отже, ми можемо розглядати лише одну систему з двох рівнянь, вважаючи матриці σ дворядними, що співпадають з матрицями Паулі $\sigma_1^0, \sigma_2^0, \sigma_3^0$:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (27.14)$$

Хвильова функція ψ буде в цьому разі двокомпонентною (ψ_1, ψ_2) і являтиме собою спінор тривимірного простору.

Рівняння (27.13) з дворядними матрицями Паулі є хвильовим рівнянням Паулі, основним рівнянням в нерелятивістській квантовій механіці електрона при врахуванні спіну. Гамільтоніан Паулі можна записати так:

$$H = H_0 + \mu_B (\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{H}}) = H_0 + \mu_B (\sigma_x \mathfrak{H}_x + \sigma_y \mathfrak{H}_y + \sigma_z \mathfrak{H}_z), \quad (27.15)$$

де

$$H_0 = \sum_k \left(p_k + \frac{e}{c} A_k \right)^2 - e\varphi \text{ та } \mu_B = \frac{eh}{2mc}.$$

Другий член у (27.15) описує взаємодію із зовнішнім магнітним полем і має вигляд потенціальної енергії магнітного диполя з магнітним моментом $\mu_B \vec{\sigma} (\mu_B \sigma_x, \mu_B \sigma_y, \mu_B \sigma_z)$ у полі $\vec{\mathfrak{H}}$. Отже, оператори складових власного магнітного моменту електрона є

$$\mu_B \sigma_x, \mu_B \sigma_y, \mu_B \sigma_z, \quad (27.16)$$

Їх величина μ_B , що носить назву магнетона Бора, репрезентує абсолютну величину моменту. Власні значення оператора складової магнітного моменту в деякому напрямі є рівними $\pm \mu_B$, бо власні значення матриць σ рівні ± 1 . Квантові рівняння руху, записані за допомогою гамільтоніана Паулі, одержуються у вигляді, який відповідає класичним рівнянням для електрона, який має магнітний момент $\mu_B \vec{\sigma}$ (при $H \neq 0$).

Рівняння Дірака в криволінійних координатах

Узагальнимо тепер результати, одержані нами для перетворення декартової системи координат, на випадок довільної ортогональної криволінійної системи. Нагадаємо, що криволінійну систему координат q_1, q_2, q_3 можна ввести таким шляхом:

$$ds^2 = e_1^2 dq_1^2 + e_2^2 dq_2^2 + e_3^2 dq_3^2,$$

де ds^2 — квадрат елемента дуги, $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ — взаємно ортогональні масштабні вектори, дотичні до координатних ліній, що проходять через один з кінців ds . Величини $e_i dq_i$ співпадають з dx_i локальної декартової системи координат, осі якої паралельні векторам \vec{e}_j . В зв'язку з цим прямокутні складові імпульсу можуть бути записані так:

$$p_k = -\frac{i\hbar}{e_k} \frac{\partial}{\partial q_k}. \quad (27.17)$$

Ми в дальшому маємо на увазі встановити вигляд оператора H в криволінійних координатах. Для цього досить це зробити для вільного електрона, бо вектор-потенціал можна ввести у кінцевому результаті. При переході до криволінійних координат ми маємо справу, з точки зору локальної системи, з перетворенням повороту координатної декартової системи, непереривно змінним з переходом від одної точки до другої. В зв'язку з цим відповідна матриця S для просторових поворотів, знайдена нами у § 25, повинна розглядатись як функція координат. Згідно з формулою (25.24),

$$S_{(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)} = \cos \frac{\omega}{2} - i \sin \frac{\omega}{2} (\lambda_1 \sigma_x + \lambda_2 \sigma_y + \lambda_3 \sigma_z) = \exp \left(-\frac{i\omega}{2} \vec{\lambda} \vec{\sigma} \right), \quad (27.18)$$

де ω буде функцією точки $\omega(x, y, z)$ та $\vec{\lambda}$ одиничний вектор осі обертання $\vec{\lambda} = \vec{\lambda}(x, y, z)$. Запишемо оператор Гамільтона через матриці ρ та σ :

$$H = c\rho_a P + mc^2 \rho_c - e\varphi,$$

де P — оператор, введений раніше (26.23) і рівний

$$P = \sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z.$$

Матриця S не містить операторів ρ , а лише оператори σ . Через це вона комутує з ρ_a та ρ_c , крім того, для наших перетворень S є унітарною, матрицею. Тому для знаходження перетвореного оператора H досить знайти перетворений оператор P

$$P' = S P S^+. \quad (27.19)$$

Знаючи, що

$$\begin{aligned} \alpha'_l &= S^+ \alpha_l S, \\ \sigma'_l &= S^+ \sigma_l S, \end{aligned}$$

ми можемо записати для вільного електрона:

$$\begin{aligned} P &= \sum_{k=1}^3 \sigma_k p_k = \sum_{k=1}^3 \sigma'_k p'_k = \sum_{k=1}^3 S^+ \sigma_k S p'_k = \\ &= S^+ \sum_{k=1}^3 \sigma_k S p'_k = S^+ \left[\sum_k \sigma_k p'_k S - \sum_k \sigma_k (p'_k S - S p'_k) \right], \end{aligned}$$

або

$$\left(\sum_{k=1}^3 \sigma_k p_k \right) \psi = S^+ \left\{ \sum_{k=1}^3 \sigma_k [p'_k - (p'_k S - S p'_k) S^+] \right\} S \psi. \quad (27.20)$$

Звідси ми бачимо, що для перетворення рівняння Дірака ми повинні замінити оператори складових імпульсу «коваріантними» операторами:

$$\pi'_k = p'_k - (p'_k S - S p'_k) S^{-1}. \quad (27.21)$$

Для ортогональних криволінійних координат ми можемо підставити явний вираз p'_k і одержимо

$$\pi'_k = -\frac{ih}{e_k} \left(\frac{\partial}{\partial q_k} - \frac{\partial}{\partial q_k} \ln S \right), \quad (27.22)$$

де

$$\frac{\partial}{\partial q_k} \ln S = \frac{\partial S}{\partial q_k} S^{-1}, \quad \ln S = -\frac{i}{2} \omega \vec{\lambda} \vec{\sigma} = -\frac{i}{2} \vec{\sigma} \vec{\omega} \quad (27.23)$$

Розглянемо безмежно малий поворот $d\vec{\omega}$, який відповідає переходу від точки q_k до точки $q_k + dq_k$. Позначивши одиничні вектори у напрямку координатних ліній $\frac{\vec{e}_k}{e_k} = \vec{f}_k$, ми можемо покласти

$$d\vec{f}_k = [d\vec{\omega} \times \vec{f}_k], \quad (27.24)$$

звідки

$$\vec{f}_i d\vec{f}_k = \vec{f}_i [d\vec{\omega} \times \vec{f}_k] = d\vec{\omega} [\vec{f}_k \times \vec{f}_i] = \mp d\vec{\omega} \vec{f}_j = \pm (d\vec{\omega})_j, \quad (27.25)$$

де \vec{f}_j — одиничний вектор, перпендикулярний до \vec{f}_k і \vec{f}_i ; знак плюс відповідає парній перестановці $\begin{pmatrix} k & i & j \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}$, а знак мінус — непарній.

З другого боку,

$$\vec{f}_i d\vec{f}_k = \left(\frac{\vec{e}_i}{e_i} \right) d \left(\frac{\vec{e}_k}{e_k} \right) = \frac{\vec{e}_i d\vec{e}_k}{e_i e_k} \quad (i \neq k), \quad (27.26)$$

оскільки $\vec{e}_i \perp \vec{e}_k$.

Таким чином, одержуємо

$$\pm \left(\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_n} \right)_j = \frac{\vec{e}_i}{e_i e_k} \frac{\partial \vec{e}_k}{\partial q_n}. \quad (27.27)$$

З формули

$$d\vec{r} = \vec{e}_1 dq_1 + \vec{e}_2 dq_2 + \vec{e}_3 dq_3$$

випливає, що \vec{e}_i можуть бути визначені як частинні похідні радіуса вектора \vec{r} точки (q_1, q_2, q_3) по відповідних координатах, отже,

$$\frac{\partial}{\partial q_n} \vec{e}_k = \frac{\partial}{\partial q_k} \vec{e}_n = \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial q_k \partial q_n}, \quad (27.28)$$

а значить

$$\left(\vec{e}_i \frac{\partial}{\partial q_i} \vec{e}_k \right) = \left(\vec{e}_i \frac{\partial}{\partial q_k} \vec{e}_i \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q_k} (\vec{e}_i \vec{e}_i) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q_k} e_i^2 = e_i \frac{\partial}{\partial q_k} e_i. \quad (27.29)$$

Далі, оскільки $(\vec{e}_i \vec{e}_k) = 0$ ($k \neq i$), одержуємо

$$\left(\vec{e}_k \frac{\partial}{\partial q_i} \vec{e}_i \right) = - \left(\vec{e}_i \frac{\partial}{\partial q_i} \vec{e}_k \right) = - \left(\vec{e}_i \frac{\partial}{\partial q_k} \vec{e}_i \right) \quad (27.30)$$

та при $n \neq k$, і

$$\left(\vec{e}_k \frac{\partial}{\partial q_n} \vec{e}_i \right) = \left(\vec{e}_i \frac{\partial}{\partial q_n} \vec{e}_k \right) = 0, \quad (27.31)$$

що легко перевірити, виходячи з тотожності $\frac{\partial}{\partial q_n} (\vec{e}_k \vec{e}_i) = 0$. Підставляючи одержані співвідношення у (27.27), знаходимо:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_1} \right)_1 &= 0, \quad \left(\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_1} \right)_2 = \frac{1}{e_3} \frac{\partial}{\partial q_3} e_1, \quad \left(\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_1} \right)_3 = -\frac{1}{e_2} \frac{\partial}{\partial q_2} e_1, \\ \left(\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_2} \right)_1 &= -\frac{1}{e_3} \frac{\partial}{\partial q_3} e_2, \quad \left(\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_2} \right)_2 = 0, \quad \left(\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_2} \right)_3 = \frac{1}{e_1} \frac{\partial}{\partial q_1} e_2, \\ \left(\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_3} \right)_1 &= \frac{1}{e_2} \frac{\partial}{\partial q_2} e_3, \quad \left(\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_3} \right)_2 = -\frac{1}{e_1} \frac{\partial}{\partial q_1} e_3, \quad \left(\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_3} \right)_3 = 0. \end{aligned} \quad (27.32)$$

Тепер, у згоді з (27.22) та (27.23):

$$\sum_{k=1}^3 \sigma_k \pi'_k = \sum_{k=1}^3 -ih \left(\frac{1}{e_k} \sigma_k \frac{\partial}{\partial q_k} \right) + \frac{h}{2} \sum_{k=1}^3 \frac{1}{e_k} \sigma_k \left(\vec{\sigma} \frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_k} \right) \quad (27.33)$$

$$\sum_{k=1}^3 \sigma_k \pi'_k = \vec{\sigma} \vec{p}' + \frac{h}{2} \vec{\sigma} \left(\sum_{k=1}^3 \frac{\sigma_k}{e_k} \frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_k} \right). \quad (27.34)$$

Перша складова вектора $\sum_{k=1}^3 \frac{\sigma_k}{e_k} \frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_k}$, тобто добуток його на \vec{f}_1 , дорівнює, згідно з (27.32),

$$\begin{aligned} \sigma_1 \frac{1}{e_1} \left(\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_1} \right)_1 + \sigma_2 \frac{1}{e_2} \left(\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_2} \right)_1 + \sigma_3 \frac{1}{e_3} \left(\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_3} \right)_1 &= \\ = -\sigma_2 \frac{1}{e_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \ln e_2 + \sigma_3 \frac{1}{e_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \ln e_3, \end{aligned}$$

внаслідок чого перший член скалярного добутку $\vec{\sigma} \left(\sum_{k=1}^3 \frac{\sigma_k}{e_k} \frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_k} \right)$ записується так:

$$-i \left[\sigma_3 \frac{1}{e_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \ln e_2 + \sigma_2 \frac{1}{e_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \ln e_3 \right], \quad (27.35)$$

де використані властивості матриць σ_k .

Остаточно весь скалярний добуток представляється в такому вигляді:

$$\vec{\sigma} \left(\sum_{k=1}^3 \frac{\sigma_k}{e_k} \frac{\partial \vec{\omega}}{\partial q_k} \right) = -i \left[\sigma_1 \frac{1}{e_1} \frac{\partial}{\partial q_1} \ln(e_2 e_3) + \sigma_2 \frac{1}{e_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \ln(e_3 e_1) + \sigma_3 \frac{1}{e_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \ln(e_1 e_2) \right]. \quad (27.36)$$

Таким чином, перетворений оператор P можна записати:

$$P = \frac{\sigma_1}{e_1} \left[p_1 - \frac{ih}{2} \frac{\partial}{\partial q_1} \ln(e_2 e_3) \right] + \frac{\sigma_2}{e_2} \left[p_2 - \frac{ih}{2} \frac{\partial}{\partial q_2} \ln(e_3 e_1) \right] + \frac{\sigma_3}{e_3} \left[p_3 - \frac{ih}{2} \frac{\partial}{\partial q_3} \ln(e_1 e_2) \right], \quad (27.37)$$

де через p_i позначені оператори $p_i = -ih \frac{\partial}{\partial q_i}$. Треба мати на увазі що тепер матриці $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ рівні $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$, але мають зміст складових вектора спіну по осях локальної системи координат, а не по осях вихідної декартової системи.

Коли присутнє електромагнітне поле, треба у (27.34) замінити p_i на P_i :

$$P_i = p_i + \frac{e}{c} A_i,$$

де A_i узагальнені складові вектор-потенціалу по осях локальної системи, які визначаються за формулою

$$A_x dx + A_y dy + A_z dz = A_1 dq_1 + A_2 dq_2 + A_3 dq_3$$

В частинних, але важливих випадках циліндричної та сферичної систем координат ми легко знаходимо відповідні вирази. Так, для циліндричної системи

$$q_1 = \rho = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad q_2 = \varphi, \quad q_3 = z$$

коєфіцієнти Ламе¹

$$h_j = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right)^2} = e_i$$

рівні $h_1 = 1, h_2 = \rho, h_3 = 1$ і ми одержуємо

$$H = c\rho_a \left[\sigma_1 \left(P_\rho - \frac{ih}{2\rho} \right) + \sigma_2 \frac{1}{\rho} P_\varphi + \sigma_3 P_z \right] + mc^2 \rho_c - e\varphi, \quad (27.38)$$

де

$$P_\rho = -ih \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{e}{c} A_\rho, \quad P_\varphi = -ih \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{e}{c} A_\varphi$$

¹ В теорії криволінійних координат прийнято позначати $|\vec{e}_i| = e_i$ через h_i і називати коєфіцієнтами Ламе. Див., наприклад, Я. И. Френкель, Курс теоретической механики, ГИТТЛ (1940), відділ V, розд. 1, § 4.

Для сферичної системи

$$q_3 = r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad q_1 = \vartheta, \quad q_2 = \varphi \\ h_3 = 1, \quad h_1 = r, \quad h_2 = r \sin \vartheta,$$

$$H = c\rho_a \left\{ \frac{\sigma_1}{r} \left(P_\vartheta - \frac{i\hbar}{2} \operatorname{ctg} \vartheta \right) + \frac{\sigma_2}{r \sin \vartheta} P_\varphi + \sigma_3 \left(P_r - \frac{i\hbar}{r} \right) \right\} + mc^2 \rho_c - e\varphi. \quad (27.39)$$

Одержані результати можуть бути узагальнені на випадок неортогональності системи криволінійних координат¹.

§ 28. Електрон у полі з центральною симетрією. Атом водню

Розгляд питання про електрон у полі з центральною симетрією в теорії Дірака приводить до нових фізичних результатів у порівнянні з нерелятивістською теорією. Як ми вже зазначили раніше, ми одержуємо тут повну теорію мультиплетної структури спектрів. У цій теорії послідовно вирішується і питання про розщеплення спектральних ліній у магнітному полі. Гамільтоніан Дірака для розглядуваної задачі ми можемо записати так:

$$H = c\rho_a (\sigma_x p_x + \sigma_y p_y + \sigma_z p_z) + mc^2 \rho_c + U(r), \quad (28.1)$$

вважаючи, що крім центрального поля, якому відповідає потенціальна енергія електрона $U(r)$, ніяких полів немає.

Оскільки для центрального поля момент сил дорівнює нулеві, ми встановлюємо, за (26.16), що всі три складові моменту кількості руху

$$M_x = yp_z - zp_y + \frac{\hbar}{2} \sigma_x = m_x + \frac{\hbar}{2} \sigma_x, \\ M_y = zp_x - xp_z + \frac{\hbar}{2} \sigma_y = m_y + \frac{\hbar}{2} \sigma_y, \\ M_z = xp_y - yp_x + \frac{\hbar}{2} \sigma_z = m_z + \frac{\hbar}{2} \sigma_z,$$

є інтегралами руху. Легко перевірити, що, подібно до операторів m_x, m_y, m_z нерелятивістської теорії, оператори M_x, M_y, M_z не комутують між собою:

$$M_x M_y - M_y M_x = i\hbar M_z \quad (28.2)$$

ще два співвідношення одержуються з цього циклічною заміною. Можна, однак, побудувати оператор, який теж буде інтегралом руху і одночасно з цим буде комутувати з кожним з операторів M_x, M_y, M_z . Цей оператор являє собою своєрідну лінійну комбінацію операторів складових моменту кількості руху:

$$M = \rho_c \left(\sigma_x M_x + \sigma_y M_y + \sigma_z M_z - \frac{\hbar}{2} \right), \quad (28.3)$$

або

$$M = \rho_c (\sigma_x m_x + \sigma_y m_y + \sigma_z m_z + h)$$

¹Див., наприклад, Я. И.(Френкель, Волновая механика, ч. II, § 27.

Знайдемо власні значення операторів складових моменту кількості руху та оператора M .

Розглянемо оператор $M_z = xp_y - yp_x + \frac{h}{2}\sigma_z$, який у відсутності магнітного поля репрезентує момент кількості руху навколо осі z . З нерелятивістської теорії ми знаємо, що $m_z = xp_y - yp_x$ має власні значення $m'_z = mh$, де m — ціле число або нуль. Оскільки σ_z комутує з m_z і власні значення $\sigma_z \in \pm 1$, то власні значення M_z будуть рівними $(m + \frac{1}{2})h$. Аналогічний результат одержуємо і для інших двох складових. Для знаходження власних значень оператора M розглянемо його квадрат. Використаємо для цього першу формулу (28.3) та такі допоміжні співвідношення:

$$M_x\sigma_y - \sigma_y M_x = ih\sigma_z, \quad \sigma_x M_y - M_y \sigma_x = ih\sigma_z \quad (28.4)$$

і відповідні інші, які одержуються з написаних циклічно перестановкою. Ці співвідношення легко одержати прямим обчисленням при врахуванні властивостей матриць σ . Тоді, знаючи (28.2) та властивості матриць, одержимо

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 + \frac{h^2}{4} \quad (28.5)$$

звідки, записуючи $M_x = m_x + \frac{h}{2}\sigma_x$ і т. д., знаходимо

$$M^2 - h\rho_c M = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2. \quad (28.6)$$

Власні значення оператора, що стоїть у правому боці, нам відомі з нерелятивістської теорії і дорівнюють $h^2 l(l+1)$. Зауваживши далі, що ρ_c комутує з M і має власні значення ± 1 , ми бачимо, що оператор M має ті самі власні значення, що й оператор $\rho_c M$. Отже, коли позначити власне значення оператора $\rho_c M$ через μ , то одержимо

$$\mu(\mu - h) = hl(hl + h) \quad (28.7)$$

звідки видно, що μ може бути рівним $-hl$ або $h(l+1)$. Оскільки $l = 0, 1, 2, \dots$, то μ є цілим кратним h . Таким чином, власні значення оператора M можна представити так:

$$\mu = kh \quad (k = \pm 1, \pm 2, \dots)$$

Власне значення $\mu = 0$ виключене, бо з (28.5) видно, що оператор M не має власного значення, рівного нulevi.

Підводячи підсумки, ми можемо твердити, що, так само як і в нерелятивістській теорії, в центральному полі ми маємо три взаємно комутуючі оператори H , M та M_z і ми можемо розглядати сумісну систему рівнянь:

$$H\psi = W\psi, \quad M\psi = kh\psi, \quad M_z\psi = \left(m + \frac{1}{2}\right)h\psi. \quad (28.8)$$

Нове квантове число k задовольняє нерівності

$$|k| > \left|m + \frac{1}{2}\right|. \quad (28.9)$$

Дійсно, якщо ψ є спільна власна функція операторів M та M_z , то

$$\begin{aligned} k^2 h^2 &= \int \bar{\psi} \left(M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 + \frac{h^2}{4} \right) \psi d\tau = \left(m + \frac{1}{2} \right)^2 h^2 + \\ &\quad + \int \bar{\psi} \left(M_x^2 + M_y^2 + \frac{h^2}{4} \right) \psi d\tau, \end{aligned}$$

звідки маємо очевидну нерівність

$$k^2 h^2 > \left(m + \frac{1}{2} \right)^2 h^2,$$

з якої випливає (28.9). Ця нерівність показує, що при заданому \hbar квантове число m може приймати значення

$$m = -|k|, -|k| + 1, \dots, |k| - 1. \quad (28.10)$$

Перехід до сферичних координат вимагає знання вигляду операторів H , M_z та M в цих координатах. Вигляд оператора H ми встановили. У такий же спосіб, як ми знайшли H у криволінійних координатах, можна знайти вигляд операторів M_z та M . Запишемо готові результати, не зупиняючись на обчисленнях:

$$H^* \psi^* = \left[c\rho_a \left(\frac{\sigma_1}{r} p_\vartheta + \frac{\sigma_2}{r \sin \vartheta} p_\varphi + \sigma_3 p_r \right) + mc^2 \rho_c + U(r) \right] \psi^* = W \psi^*, \quad (28.11)$$

$$M^* \psi^* = \rho_c \left(-\frac{\sigma_1}{\sin \vartheta} p_\varphi + \sigma_2 p_\vartheta \right) \psi^* = kh \psi^*, \quad (28.12)$$

$$M_z^* \psi^* = p_\varphi \psi^* = \left(m + \frac{1}{2} \right) h \psi^*, \quad (28.13)$$

де спрощення вигляду рівнянь у порівнянні з (27.39) досягнуто шляхом такого перетворення:

$$\psi^* = r \sqrt{\sin \vartheta} \psi, \quad P^* = r \sqrt{\sin \vartheta} P \frac{1}{r \sqrt{\sin \vartheta}} \quad (28.14)$$

i, відповідно,

$$P^* = \frac{\sigma_1}{r} p_\vartheta + \frac{\sigma_2}{r \sin \vartheta} p_\varphi + \sigma_3 p_r.$$

В операторі енергії H^* члени з ρ_ϑ та ρ_φ можна виразити через оператор M^* :

$$\begin{aligned} \rho_a \left(\sigma_1 p_\vartheta + \frac{\sigma_2}{\sin \vartheta} p_\varphi \right) &= \frac{\rho_b \rho_c}{i} \left(\frac{\sigma_2 \sigma_3}{i} p_\vartheta + \frac{\sigma_3 \sigma_1}{i \sin \vartheta} p_\varphi \right) = \\ \rho_b \sigma_3 \rho_c \left(\sigma_2 p_\vartheta - \frac{\sigma_1}{\sin \vartheta} p_\varphi \right) &= \rho_b \sigma_3 M^*; \end{aligned}$$

отже, використовуючи (28.12), одержимо

$$H^* \psi^* = \left[c\rho_b \sigma_3 \frac{kh}{r} + c\rho_a \sigma_3 p_r + mc^2 \rho_c + U(r) \right] \psi^* = W \psi^*. \quad (28.15)$$

Розділення змінних. Радіальні функції

Для розв'язання рівнянь (28.11) — (28.13) оберемо матриці σ та ρ у вигляді, приведеному у § 24. Тоді в розгорненій формі рівняння запищуться так:

$$\begin{aligned} -ic\frac{kh}{r}\psi_4^* - ihc\frac{\partial\psi_1^*}{\partial r} - mc^2\psi_4^* + U(r)\psi_1^* &= W\psi_1^*, \\ -ic\frac{kh}{r}\psi_3^* + ihc\frac{\partial\psi_2^*}{\partial r} + mc^2\psi_3^* + U(r)\psi_2^* &= W\psi_2^*, \\ ic\frac{kh}{r}\psi_2^* - ihc\frac{\partial\psi_3^*}{\partial r} + mc^2\psi_2^* + U(r)\psi_3^* &= W\psi_3^*, \\ ic\frac{kh}{r}\psi_1^* + ihc\frac{\partial\psi_4^*}{\partial r} - mc^2\psi_1^* + U(r)\psi_4^* &= W\psi_4^*, \end{aligned} \quad (28.11a)$$

$$\begin{aligned} \frac{i}{\sin\vartheta}\frac{\partial\psi_3^*}{\partial\varphi} - \frac{\partial\psi_3^*}{\partial\vartheta} &= k\psi_1^*, & -\frac{i}{\sin\vartheta}\frac{\partial\psi_4^*}{\partial\varphi} - \frac{\partial\psi_4^*}{\partial\vartheta} &= k\psi_2^*, \\ \frac{i}{\sin\vartheta}\frac{\partial\psi_1^*}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi_1^*}{\partial\vartheta} &= k\psi_3^*, & -\frac{i}{\sin\vartheta}\frac{\partial\psi_2^*}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi_2^*}{\partial\vartheta} &= k\psi_4^*, \end{aligned} \quad (28.12a)$$

та

$$\frac{\partial\psi_l^*}{\partial\varphi} = i\left(m + \frac{1}{2}\right)\psi_l^* \quad (l = 1, 2, 3, 4). \quad (28.13a)$$

Структура одержаних рівнянь така, що легко здійснити розділення змінних. Дійсно, якщо покласти:

$$\begin{aligned} \psi_1^* &= f(r)Y(\vartheta, \varphi), & \psi_2^* &= g(r)Z(\vartheta, \varphi), \\ \psi_3^* &= f(r)Z(\vartheta, \varphi), & \psi_4^* &= -g(r)Y(\vartheta, \varphi), \end{aligned} \quad (28.16)$$

то ми одержимо відповідні рівняння для кутових та радіальних функцій

$$\begin{aligned} -\frac{\partial Z}{\partial\vartheta} + \frac{i}{\sin\vartheta}\frac{\partial Z}{\partial\varphi} &= kY, \\ \frac{\partial Y}{\partial\vartheta} + \frac{i}{\sin\vartheta}\frac{\partial Y}{\partial\varphi} &= kZ, \end{aligned} \quad (28.17)$$

$$\begin{aligned} ic\frac{kh}{r}g(r) - ihc\frac{df(r)}{dr} + mc^2g(r) + U(r)f(r) &= Wf(r), \\ -ic\frac{kh}{r}f(r) + ihc\frac{dg(r)}{dr} + mc^2f(r) + U(r)g(r) &= Wg(r), \end{aligned} \quad (28.18)$$

Ми не будемо досліджувати рівняння (28.17) для так званих кульових спінорів¹, а зупинимося на рівняннях для радіальних функцій (28.18). Для одержання рівняння для радіальних функцій з дійсними коефіцієнтами зробимо підстановку

$$f_1 = \frac{f + g}{\sqrt{2}}, \quad f_1 = \frac{f - g}{i\sqrt{2}}, \quad (28.19)$$

¹Див. В. А. Фок, Начала квантової механіки, Кубуч (1932), ч. III, § 4. А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, Квантовая электродинамика, Физматгиз. (1959), § 11

тоді

$$\begin{aligned}\frac{df_1}{dr} - \frac{k}{r}f_1 &= \frac{-mc^2 - W + U}{hc}f_2, \\ \frac{df_2}{dr} + \frac{k}{r}f_2 &= \frac{-mc^2 + W - U}{hc}f_1,\end{aligned}\quad (28.20)$$

Для порівняння з теорією Шредінгера покладемо $W = mc^2 + E$ та вважатимемо E/mc^2 та $(E - U)/mc^2$ малими величинами. Тоді, з точністю до малих величин, одержимо

$$\begin{aligned}\frac{df_1^0}{dr} - \frac{k}{r}f_1^0 &= -\frac{2mc}{h}f_2^0, \\ \frac{df_2^0}{dr} + \frac{k}{r}f_2^0 &= \frac{E - U}{h}f_1^0,\end{aligned}$$

або, виключивши f_2^0 ,

$$-\frac{h^2}{2m} \frac{d^2 f_1^0}{dr^2} + \frac{h^2 k (k-1)}{2mr^2} f_1^0 + U f_1^0 = E f_1^0. \quad (28.21)$$

Поклавши далі

$$f_1^0 = rR(r), \quad (28.22)$$

прийдемо до рівняння

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{k(k-1)}{r^2} R + \frac{2m}{h^2} [E - U(r)] R = 0. \quad (28.23)$$

Це рівняння збігається з рівнянням для радіальних функцій нерелятивістської теорії, якщо тільки

$$k(k-1) = l(l+1), \quad (28.24)$$

де l — азимутальне квантове число теорії Шредінгера. Але ми бачили, що власні значення оператора M зв'язані з l :

$$\mu(\mu - h) = hl(hl + h),$$

звідки, підставляючи $\mu = kh$, маємо рівність (28.24).

Цю рівність можна записати і так:

$$\left| k - \frac{1}{2} \right| = l + \frac{1}{2}. \quad (28.25)$$

Зауважимо, що кульові спінори виражаються через сферичні функції, де l фігурує як порядок відповідної функції, як і в теорії Шредінгера. З системи (28.20) можна виключити функцію f_2 і в найбільш загальному випадку. Ми одержимо тоді

$$\begin{aligned}\frac{d^2 f_1}{dr^2} - \frac{k(k-1)}{r^2} f_1 + \frac{2m}{h^2} (E - U) f_1 &= \\ = -\frac{1}{2mc^2 + E - U} \frac{dU}{dr} \left(\frac{df_1}{dr} - \frac{k}{r} f_1 \right) - \frac{(E - U)^2}{h^2 c^2} f_1.\end{aligned}\quad (28.26)$$

Права частина цього рівняння містить малі члени, які визначають поправки на теорію відносності та на спін. Для двох різних значень k $k = l + 1$ та $k = -l$ ліва частина має одне і те саме значення, але праві частини різні. Згідно з теорією збурень, різниця діагональних матричних елементів збурення дає нам в першому наближенні віддаль між термами (незбуреним рівнянням є рівняння (28.21)). Для вивчення загальних характеристик енергетичного спектра електрона в центральному полі, за Діраком, треба провести дослідження рівнянь для радіальних функцій, подібне до того, яке було нами детально пророблене у відповідній задачі нерелятивістської теорії. Ми не будемо проводити цього розгляду асимптотичної поведінки розв'язків¹, а приведемо лише висновки з нього.

Область суцільного спектра енергії визначається такими умовами:

$$W \leq -mc^2 \text{ та } W > mc^2 \quad (28.27)$$

у випадку відштовхування і

$$W < -mc^2 \text{ та } W \geq mc^2 \quad (28.28)$$

у випадку притягання. Нарешті, при

$$-mc^2 < W < mc^2 \quad (28.29)$$

непереривного спектра бути не може і або існує дискретний спектр власних значень енергії, або взагалі їх немає. У випадку притягання від'ємних рівнів дискретного спектра не може бути.

Суттєвим результатом теорії є таке. Стационарні стани електрона у центральному полі характеризуються параметром енергії W та квантовими числами k та m . Кvantове число k зв'язане з квадратом повного моменту кількості руху, а магнітне кvantове число m квантує складову моменту по осі z . Для дискретного спектра, так само як і у нерелятивістській теорії, W залежатиме від деякого кvantового числа n (головне кvantове число), яке вводиться при розв'язуванні рівнянь для радіальних функцій, та від параметра рівнянь k . Як ми відмічали вище, два рівні з одним і тим же головним числом n , тим самим l (тобто $k = 1/2$), але з різним k : $k = l + 1$ та $k = -l$, будуть різними, хоч і близькими один до одного. Отже, ті рівні, які в теорії Шредінгера були простими, виявляються в теорії Дірака дублетами. Виняток становить випадок $l = 0$, бо $k \neq 0$ і залишається єдина можливість: $k = 1$. Ці висновки знаходяться у цілковитій згоді з експериментом. Два рівні дублета розрізняють за допомогою кvantового числа j :

$$j = |k| - \frac{1}{2}. \quad (28.30)$$

З формули (28.25) та виразу для j випливає, що це нове кvantове число просто зв'язане з l . Дійсно, при $k > 0$ маємо

$$j = k - \frac{1}{2} = l + \frac{1}{2}, \quad (28.31)$$

при $k < 0$

$$j = |k| - \frac{1}{2} = l - \frac{1}{2}. \quad (28.32)$$

¹ См. В. А. Фок, Начала квантової механіки, Кубуч (1932), ч. III, § 7.

Зміст квантового числа j ми легко знайдемо з формули (28.5)

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 + \frac{h^2}{4} = \vec{M}^2 + \frac{h^2}{4},$$

де

$$\vec{M}^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

оператор квадрата повного моменту кількості руху. Звідси,

$$\vec{M}^2 \psi^* = M^2 \psi^* - \frac{h^2}{4} \psi^*,$$

або

$$\vec{M}^2 \psi^* = h^2 \left(k^2 - \frac{1}{4} \right) \psi^*.$$

Отже, власними значеннями оператора \vec{M}^2 є числа

$$h^2 j(j+1). \quad (28.33)$$

Введене квантове число j квантує квадрат повного моменту і називається внутрішнім квантовим числом.

З властивостей оператора M випливає, що

$$\begin{aligned} \vec{M}^2 M_x - M_x \vec{M}^2 &= 0, \\ \vec{M}^2 M_y - M_y \vec{M}^2 &= 0, \\ \vec{M}^2 M_z - M_z \vec{M}^2 &= 0. \end{aligned} \quad (28.34)$$

Легко також переконатись у тому, що оператор \vec{M}^2 комутує з операторами \vec{m}^2 та \vec{s}^2 , де \vec{m}^2 — оператор квадрата орбітального моменту, а s — оператор квадрата спінового моменту:

$$\vec{s}^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = \frac{h^2}{4} (\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) = \frac{3}{4} h^2 I. \quad (28.35)$$

Власні значення оператора \vec{s}^2 можна записати по аналогії з формулами для орбітального моменту так:

$$\vec{s}^2 = h^2 l_s (l_s + z), \quad l_s = \frac{1}{2}. \quad (28.36)$$

Для оператора s_z проекції спіну на вісь z власне значення дорівнюватиме

$$s_z = h m_s, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}. \quad (28.37)$$

Для нумерації рівнів є прийнятими такі спектроскопічні позначення:

$$\begin{aligned} k &= +1 \quad l = 0 \quad j = 1/2 \quad S \\ k &= -1 \quad l = 1 \quad j = 1/2 \quad P_{1/2} \\ k &= +2 \quad l = 1 \quad j = 3/2 \quad P_{3/2} \\ k &= -2 \quad l = 2 \quad j = 3/2 \quad D_{3/2} \\ k &= +3 \quad l = 2 \quad j = 5/2 \quad D_{5/2} \text{ i т.д.} \end{aligned} \quad (28.38)$$

Як і в нерелятивістській теорії, питання про можливі переходи під дією того чи іншого збурення вирішується відповідними правилами відбору. Правила відбору для дипольного випромінювання можна встановити безпосереднім обчисленням відповідних інтегралів, як це було зроблено в теорії Шредінгера. Для цього треба оперувати з повними функціями стаціонарних станів і використати явний вигляд розв'язків для кутової частини. Але можна ці правила знайти інакше, за Діраком, спираючись на те, що матричні елементи для координат x, y, z повинні бути відмінними від нуля при тих же умовах, що і матричні елементи $\dot{x} = c\rho_a\sigma_x, \dot{y} = c\rho_a\sigma_y, \dot{z} = c\rho_a\sigma_z$

Правила відбору для дипольного випромінювання

Розглянемо оператор

$$M_z = m_z + \frac{h}{2}\sigma_z,$$

матриця якого є діагональною відносно квантового числа m . Якщо ми явно будемо писати лише це квантове число, то

$$(m|M_z|m') = \left(m + \frac{1}{2}\right) h\delta_{mm'}$$

Користуючись цим, запишемо рівність:

$$M_z\dot{z} - \dot{z}M_z = c(M_z\alpha_3 - \alpha_3M_z) = c\rho_a(M_z\sigma_z - \sigma_zM_z) \quad (28.39)$$

Переходячи до матричних елементів, одержимо

$$\begin{aligned} (M_z\dot{z})_{mm'} - (\dot{z}M_z)_{mm'} &= \sum_{m''} \left[\left(m + \frac{1}{2}\right) h\delta_{mm''}(\dot{z})_{m''m'} - \right. \\ &\quad \left. - (\dot{z})_{mm''} \left(m'' + \frac{1}{2}\right) h\delta_{m''m'} \right] = (m - m')(m|\dot{z}|m') = 0. \end{aligned} \quad (28.40)$$

Отже, для z координати (або \dot{z}) ми маємо правило відбору $m = m'$. Для знаходження відповідних правил для x та y розглянемо

$$M_z\dot{x} - \dot{x}M_z = c\rho_a(M_z\sigma_x - \sigma_xM_z) = ihc\rho_a\sigma_y$$

або

$$M_z\dot{x} - \dot{x}M_z = ih\dot{y} \quad (28.41)$$

і, аналогічно,

$$M_z\dot{y} - \dot{y}M_z = -ih\dot{x} \quad (28.42)$$

З цих рівнянь маємо

$$M_z(\dot{x} + i\dot{y}) - (\dot{x} + i\dot{y})M_z = h(\dot{x} + i\dot{y}) \quad (28.43)$$

Переходячи до матричних елементів, одержимо

$$(m - m' - 1)(m|\dot{x} + i\dot{y}|m') = 0 \quad (28.44)$$

Подібним шляхом одержимо також

$$(m - m' + 1)(m|\dot{x} - i\dot{y}|m') = 0 \quad (28.45)$$

З останніх двох рівнянь бачимо, що умова відмінності від нуля елементів матриці для x та $y \in m' = \pm 1$. Щоб знайти правила відбору для числа k , розглянемо оператор

$$M = \rho_c(\sigma_x m_x + \sigma_y m_y + \sigma_z m_z + h)$$

для якого, згідно з (28.6),

$$M^2 = h\rho_c M + m_x^2 + m_y^2 + m_z^2$$

Легко довести, що мають місце співвідношення:

$$M^2\dot{z} - \dot{z}M^2 = 2ihc\rho_a(\sigma_x m_y - \sigma_y m_x), \quad (28.46)$$

$$M(M^2\dot{z} - \dot{z}M^2) - (M^2\dot{z} - \dot{z}M^2)M = 2h^2c\rho_b(\sigma_x m_y - \sigma_y m_x), \quad (28.47)$$

$$\dot{z}M_z + M_z\dot{z} = 2c\rho_b(\sigma_x m_y - \sigma_y m_x), \quad (28.48)$$

З порівняння останніх двох формул випливає, що

$$M^3\dot{z} - M\dot{z}M^2 - M^2\dot{z}M + \dot{z}M^3 - h^2(\dot{z}M_z + M_z\dot{z}) = 0 \quad (28.49)$$

і після переходу до матричних елементів

$$(k^3 - kk'^2 - k^2k' + k'^3 - k' - k)(k|\dot{z}|k') = 0.$$

або

$$(k' - k - 1)(k' - k + 1)(k' + k)(k|\dot{z}|k') = 0. \quad (28.50)$$

звідки маємо такі правила відбору

$$k' = -k, k' = k + 1, k' = k - 1. \quad (28.51)$$

Отже, при переході $-l = |k - \frac{1}{2}| - \frac{1}{2}$ завжди змінюється на одинину, але не всі переходи з $l' = l \pm 1$ можливі, треба, щоб при цьому число j теж змінювалось на одиницю або залишалося незмінним. Так, наприклад, переход $P_{1/2} \rightarrow D_{3/2}$ є дозволеним, у той час, коли переход $P_{1/2} \rightarrow D_{5/2}$ заборонений.

Радіальні функції дискретного спектра атома водню

Для атома водню рівняння для радіальних функцій

$$\begin{aligned} \frac{df_1}{dr} - \frac{k}{r}f_1 &= \frac{1}{hc} \left(-mc^2 - W - \frac{e^2}{r} \right) f_2 \\ \frac{df_2}{dr} + \frac{k}{r}f_2 &= \frac{1}{hc} \left(-mc^2 + W + \frac{e^2}{r} \right) f_1 \end{aligned} \quad (28.52)$$

можуть бути точно розв'язані. Обмежимось розглядом дискретного спектра

$$W^2 < m^2c^4$$

і запровадимо ряд позначень:

$$\alpha = \frac{1}{hc}\sqrt{m^2 - c^4 - W^2} > 0, x = 2\alpha r, W = mc^2 \cos \varepsilon, \alpha = \frac{mc}{h} \sin \varepsilon \quad (0 < \varepsilon < \pi)$$

$$\gamma = \frac{e^2}{hc} = \frac{1}{137}.^1 \quad (28.53)$$

Виконавши відповідні підстановки, перепишемо рівняння (28.52):

$$\begin{aligned} \frac{df_1}{dx} - \frac{k}{x} f_1 &= \left(-\frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\varepsilon}{2} - \frac{\gamma}{x} \right) f_2, \\ \frac{df_2}{dx} + \frac{k}{x} f_2 &= \left(-\frac{1}{2} \operatorname{tg} \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\gamma}{x} \right) f_1. \end{aligned} \quad (28.54)$$

Значення параметра ε визначається умовою існування скінченного та непереривного в усьому інтервалі $0 < x < \infty$ розв'язку, який обертається в нуль в особливих точках рівняння $x = 0$ та $x = \infty$. Введемо нові функції:

$$F(x) = f_1 \sin \frac{\varepsilon}{2} + f_2 \cos \frac{\varepsilon}{2}, \quad G(x) = -f_1 \sin \frac{\varepsilon}{2} + f_2 \cos \frac{\varepsilon}{2}. \quad (28.55)$$

Помножаючи в (28.54) на $\pm \sin \frac{\varepsilon}{2}$ — перше та на $\cos \frac{\varepsilon}{2}$ друге рівняння та додаючи їх, одержимо для нових функцій

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dx} + \frac{k}{x} G &= -\frac{1}{2} F + \frac{\gamma}{x \sin \varepsilon} (F \cos \varepsilon - G), \\ \frac{dG}{dx} + \frac{k}{x} F &= \frac{1}{2} G + \frac{\gamma}{x \sin \varepsilon} (F - G \cos \varepsilon). \end{aligned} \quad (28.56)$$

Виключення одної з функцій з цієї системи дає

$$x^2 \frac{d^2 F}{dx^2} + x \frac{dF}{dx} + \left[-\frac{1}{4} x^2 + x \left(\gamma \operatorname{ctg} \varepsilon + \frac{1}{2} \right) - k^2 + \gamma^2 \right] F = 0, \quad (28.57)$$

або

$$x^2 \frac{d^2 G}{dx^2} + x \frac{dG}{dx} + \left[-\frac{1}{4} x^2 + x \left(\gamma \operatorname{ctg} \varepsilon - \frac{1}{2} \right) - k^2 + \gamma^2 \right] G = 0.$$

Ці рівняння точно того ж типу, що й розв'язане нами рівняння

$$-\frac{d}{dx} \left(x \frac{dy}{dx} \right) + \left(\frac{x}{4} + \frac{s^2}{4x} \right) y = \left(p + \frac{s+1}{2} \right) y$$

в нерелятивістській теорії (див. § 14). Для першого рівняння (28.57)

$$s = 2\sqrt{k^2 - \gamma^2}, \quad p + \frac{s}{2} = \gamma \operatorname{ctg} \varepsilon, \quad (28.58)$$

а для другого параметр s має те саме значення, а p — на одиницю менше. В зв'язку з цим нам відомі значення параметра $\gamma \operatorname{ctg} \varepsilon$:

$$\gamma \operatorname{ctg} \varepsilon = p + \sqrt{k^2 - \gamma^2}, \quad p = 0, 1, 2, \dots \quad (28.59)$$

відповідні розв'язки:

$$F(x) = cx^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_p^s(x),$$

¹Сталу $\gamma = \frac{1}{137}$ називають сталою тонкої структури (див. далі).

$$G(x) = c' x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_{p-1}^s(x), \quad (28.60)$$

Оскільки F та G зв'язані системою (28.56), то постійні c' та c взаємно зв'язані. Виражаючи G через F з цієї системи та використовуючи рекурентні спiввiдношення мiж полiномами Q_p^s , можна одержати

$$G(x) = c \left(\frac{\gamma}{\sin \varepsilon} - k \right) e^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_{p-1}^s.$$

Постійна c в свою чергу визначається з умови нормування:

$$\int_0^\infty (f_1^2 + f_2^2) dr_1 = 1, \quad (28.61)$$

де $r_1 = \frac{r}{a}$, $a = h^2/me^2$ — атомна одиниця довжини.

Запис цієї умови нормування через функції F та G і змінну x з урахуванням ортогональності F та G дає умову

$$\int_0^\infty (F^2 + G^2) dx = \frac{2\sin^3 \varepsilon}{\gamma}. \quad (28.62)$$

Виконуючи обчислення, ми знайдемо

$$c = \sqrt{\left(\frac{\gamma}{\sin \varepsilon} + k \right) / p! \Gamma(p+s+1)} \cdot \frac{\sin^2 \varepsilon}{\gamma}. \quad (28.63)$$

Введемо тепер число

$$\begin{aligned} n^* &= \gamma / \sin \varepsilon, \\ n^{*2} &= p^2 + 2p\sqrt{k^2 - \gamma^2} + k^2, \end{aligned} \quad (28.64)$$

мало вiдмiнне вiд цiлого числа $n = p + |k|$, яке можна розглядати як головне квантovе число. Крiм того, будемо вживати нормованi полiноми Чебишевa—Лагерра \tilde{Q}_p^s (§14). Тодi розв'язки остаточно можна буде записати в такому виглядi:

$$\begin{aligned} F &= \frac{\gamma}{n^{*2}} \sqrt{n^* + k} \left(\frac{2r_1}{n^*} \right)^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{r_1}{n^*}} \tilde{Q}_p^s \left(\frac{2r_1}{n^*} \right), \\ G &= \frac{\gamma}{n^{*2}} \sqrt{n^* - k} \left(\frac{2r_1}{n^*} \right)^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{r_1}{n^*}} \tilde{Q}_{p-1}^s \left(\frac{2r_1}{n^*} \right). \end{aligned} \quad (28.65)$$

При заданому головному квантovому числi n :

$$n = p + |k|$$

квантovе число k може набирати значення

$$k = -n + 1, -n + 2, \dots -1, +1, \dots, n - 1, n. \quad (28.66)$$

Число k не може дорiвнювати $-n$, бо тодi нижчий iндекс у Q_{p-1}^s був бi вiд'ємним, значення $k = +n$ можливе, бо в цьому разi множник $\sqrt{n^* - k}$ дорiвнює нулевi. Таким чином, маемо всього $2n - 1$ рiзних можливих значень числа k . Число p просто зв'язане з радiальним числом n_r нерелятивiстської теорiї. А саме, на основi $n = n_r + l + 1 = p + |k|$ та (28.25) одержуємо, що

$$p = n_r, \text{ коли } k > 0,$$

$$p = n_r + 1, \text{ коли } k < 0.$$

Тонка структура водневого спектра

Виразимо енергію W через введені квантові числа. Враховуючи зроблені позначення/одержимо формулу Зоммерфельда¹:

$$W = mc^2 \cos \varepsilon = mc^2 \sqrt{1 - \frac{\gamma^2}{n^{*2}}}. \quad (28.67)$$

У нашому випадку (притягання) існують лише додатні рівні дискретного спектра. Основний рівень $k = +1$, $p = 0$, $n = 1$ дорівнює

$$W_0 = mc^2 \sqrt{1 - \gamma^2}.$$

Увесь дискретний спектр лежить в інтервалі $mc^2 \sqrt{1 - \gamma^2} \leq W < mc^2$, а в інтервалі $-mc^2 < W < mc^2 \sqrt{1 - \gamma^2}$ власних значень немає. Для порівняння з формулами теорії Шредінгера запишемо розклад в ряд. З формул $n^{*2} = p^2 + 2p\sqrt{k^2 - \gamma^2} + k^2$ та $n = p + |k|$ одержимо вираз

$$n^{*2} = n^2 + 2(n - |k|) \left(\sqrt{1 - \frac{\gamma^2}{k^2}} - 1 \right) |k|. \quad (28.68)$$

Виконаємо розклад в ряд по степенях $\frac{\gamma^2}{k^2}$

$$n^{*2} = n^2 + 2(n - |k|) |k| \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{k^2} - \frac{1}{8} \frac{\gamma^4}{k^4} - \dots \right\} \quad (28.69)$$

і для W одержимо

$$\begin{aligned} W &= mc^2 - \frac{1}{2} mc^2 \gamma^2 \left(\frac{1}{n^2 - (n - |k|) \frac{\gamma^2}{|k|}} \right) - \frac{1}{8} mc^2 \gamma^2 \left(\frac{1}{n^2 - (n - |k|) \frac{\gamma^2}{|k|}} \right)^2 = \\ &= mc^2 - \frac{1}{2} mc^2 \frac{\gamma^2}{n^2} \left(1 + \frac{n - |k|}{n} \frac{\gamma^2}{|k|} \right) - \frac{1}{8} mc^2 \frac{\gamma^4}{n^4} \left(1 + \frac{n - |k|}{n^2} \frac{\gamma^2}{|k|} \right)^2, \end{aligned} \quad (28.70)$$

де дальші розклади обірвані в тому ж наближенні. Виконуючи всі дії, одержимо

$$W = mc^2 - \frac{1}{2} mc^2 \frac{\gamma^2}{n^2} - \frac{1}{8} mc^2 \frac{\gamma^4}{n^4} \left(\frac{4}{|k|} - \frac{3}{n} \right),$$

¹Питання тонкої структури в релятивістській квантовій проблемі Кеплера на основі старої квантової теорії Бора було вперше розроблено А. Зоммерфельдом. A. Sommerfeld, Ann. d. Phys., 51, 1 (1916), див. А. Зоммерфельд, Строение атома и спектры, ГИТГЛ (1956) б.т.І, гл. V, §2.

На основі теорії Дірака формула тонкої структури була одночасно виведена Гордоном та Дарвіном. (W. Gordon. Zs. f. Phys., 48, 11 (1928); G. G. Darwin, Proc. Roy. Soc., A 118, 654 (1928). У формулі, виведений Зоммерфельдом, квантове число, яке описує тонку структуру, мало інший зміст, воно було зв'язаним з орбітальним моментом кількості руху електрона $|k| = l + 1$, в той час коли у нас $|k| = j + \frac{1}{2}$. В зв'язку з цим зіставлення тонкої структури водню з термами лужніх металів в новій теорії робиться по-іншому. Див. також Г. Бете, Квантовая механика простейших систем. ОНТИ (1935). Г. Бете и Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматшз, М. (1960).

або помітивши, що $mc^2\gamma^2 = mc^2e^4/h^2c^2 = e^2/a$,

$$W = mc^2 - \frac{e^2}{2an^2} - \frac{e^2}{8a} \frac{\gamma^2}{n^3} \left(\frac{4}{|k|} - \frac{3}{n} \right). \quad (28.71)$$

Одержанна формула містить три члени. Перший є постійною релятивістською енергією спокою, другий дає відомий з теорії Шредінгера бальмерівський член і, нарешті, третій доданок визначає релятивістську поправку.

Згідно з одержаною формулою, рівень енергії атома водню, який за теорією Шредінгера залежав лише від n , розпадається на ряд близьких рівнів, що відповідають всім можливим значенням k у формулі (28.66). Рівні залежать від $|k|$, тобто від j , а не від l , так що, наприклад, $P_{3/2}$ та $D_{1/2}$ для водню збігаються. Співпадання рівнів, які відповідають протилежним за знаком значенням k , є характерною рисою чисто кулонівського поля. В загальному випадку центральносиметричного поля (як для валентного електрона у лужному атомі) стани з k та $-k$ відрізняються за енергією. Ми маємо в цьому випадку дублет «екранування». Рівні такого дублету відносяться до різних значень $l : l = |k| - 1$ та $l = |k|$, при тому самому $j = |k| - 1/2$.

Два рівні, що відповідають одному і тому ж l та послідовним значенням $j : j = l - 1/2, j = l + 1/2$, утворюють так званий «релятивістський» дублет. В атомах лужних металів є розщеплення рівнів з різними l — екрануючий ефект, та розщеплення рівнів з різними j — релятивістський ефект (спіновий). Цей факт можна проілюструвати таким зіставленням рівнів водню з рівнями лужних металів: тонка структура водневого рівня $n = 3$ та терми атома Li (див. рис. 26).

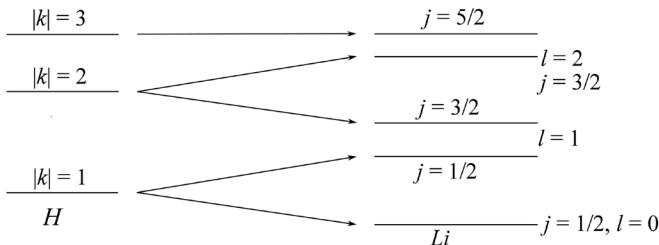


Рис. 26.

Фізична причина спінового дублетного розщеплення полягає в тому, що спіновий магнітний момент взаємодіє з магнітним полем, зумовленим орбітальним рухом електрона. В залежності від орієнтації спінового магнітного моменту відносно цього поля, вздовж чи проти поля, одержуються енергетично відмінні стани. Більш тонкі питання структури спектра енергії, зв'язані з вакуумними ефектами, ми не можемо зараз розглянути. Вакуумними поправками пояснюється ряд фактів, які знайшли експериментальне підтвердження. Зараз відмітимо лише, що важливе експериментальне уточнення було внесено дослідами Лемба та Резерфорда¹, які показали, що висновок теорії Дірака про співпадання рівнів з одинаковими n та j в атомі

¹W. Lamb, R. Rutherford, Phys. Rev., 72, 241 (1947); Збірник «Сдвиг уровней атомных электронов», М., 1950; УФН 45, 553 (1951). А. И. Ахiezer, В. Б. Берестецкий, loc. cit. А. А. Соколов, Введение в квантовую электродинамику, Физматгиз (1958), § 46.

водню не є точним. В дійсності є зсув рівнів, обумовлений вакуумними ефектами, теоретичний розгляд яких можливий лише в квантовій теорії полів.

Розділ IX

ЧАСТИНКИ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ

§ 29. Орбітальний магнітний момент та спін-орбітальна взаємодія для електрона в центральному полі

Теорія Дірака дає точний опис структури енергетичного спектра в проблемі одного електрона в центральносиметричному електростатичному полі¹. У ній автоматично враховуються поправки на залежність маси від швидкості та розщеплення рівнів, зв'язане зі спін-орбітальною взаємодією².

Послідовний розгляд магнітних ефектів передбачає побудову теорії на основі рівняння Дірака, оскільки порядок величини поправок, згаданих вище, є однаковим. Але ми в дальшому відмовимося від цього строгого, але складного для нас шляху і будемо оперувати рівняннями нерелятивістської квантової механіки зі спіном. Маючи на увазі розгляд багатоелектронних атомів, систематику спектрів атомів з урахуванням мультиплетної структури і ряд інших проблем, ми зможемо знайти коректні результати на основі цієї більш простої теорії.

Орбітальний струм

Розглянемо, за теорією Шредінгера, стаціонарний стан електрона в центральному полі при певному значенні проекції моменту кількості руху $m_z = hm$. Як відомо, хвильова функція розгляданого стану є такою:

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r)P_l^m(\cos \vartheta)e^{im\varphi}. \quad (29.1)$$

Обчислимо густину електричного струму:

$$\vec{S} = -\frac{ieh}{2m_0} \left\{ \psi_{nlm} \vec{\nabla} \bar{\psi}_{nlm} - \bar{\psi}_{nlm} \vec{\nabla} \psi_{nlm} \right\} \quad (29.2)$$

(у сферичних координатах). Знаючи відповідні складові оператора $\vec{\nabla}$:

$$\frac{\partial}{\partial r}, \quad \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta}, \quad \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

ми одержуємо³

$$S_r = -\frac{ieh}{2m_0} \left\{ \psi_{nlm} \frac{\partial \bar{\psi}_{nlm}}{\partial r} - \bar{\psi}_{nlm} \frac{\partial \psi_{nlm}}{\partial r} \right\}, \quad (29.3)$$

¹Див. кінець попереднього розділу.

²Ми проілюструємо цей факт в цьому розділі.

³Через m_0 ми позначаємо масу електрона, на відміну від позначення магнітного квантового числа m .

$$S_\vartheta = -\frac{ieh}{2m_0r} \left\{ \psi_{nlm} \frac{\partial \bar{\psi}_{nlm}}{\partial \vartheta} - \bar{\psi}_{nlm} \frac{\partial \psi_{nlm}}{\partial \vartheta} \right\}, \quad (29.4)$$

$$S_\varphi = -\frac{ieh}{2m_0r \sin \vartheta} \left\{ \psi_{nlm} \frac{\partial \bar{\psi}_{nlm}}{\partial \varphi} - \bar{\psi}_{nlm} \frac{\partial \psi_{nlm}}{\partial \varphi} \right\}, \quad (29.5)$$

З того, що функції $R_{nl}(r)$ та $P_l^m(\cos \vartheta)$ є дійсними, випливає, що

$$S_r = S_\vartheta = 0, \quad (29.6)$$

а для S_φ після обчислення одержуємо

$$S_\varphi = -\frac{eh}{m_0r \sin \vartheta} \cdot m |\psi_{nlm}|^2. \quad (29.7)$$

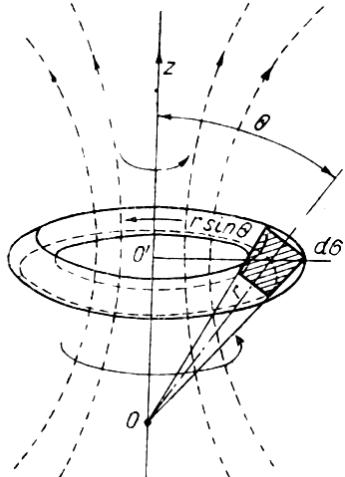


Рис. 27.

Відмінність від нуля одної «широтної» складової відповідає результату класичного розгляду середнього струму для всіх орбіт, яким властиві однакові значення моменту і його проекції m_z , та наочним геометричним уявленням, зв'язаним з умовою стабільності системи. Магнітний орбітальний момент атома ми можемо обчислити елементарно.

Сила струму dI , який тече через елемент площини, розташованій у меридіональній площині, дорівнює $dI = S_\varphi d\sigma$, у зв'язку з чим

$$d\mathfrak{M}_z = \frac{dIf}{c} = \frac{S_\varphi f d\sigma}{c},$$

де $f = \pi r^2 \sin^2 \vartheta$ — площа, яку обтікає струм, або

$$d\mathfrak{M}_z = -\frac{\pi r^2 \sin^2 \vartheta}{c} \frac{ehm}{m_0r \sin \vartheta} |\psi_{nlm}|^2 d\sigma, \quad (29.8)$$

де m_0 означає масу електрона, а заряд електрона дорівнює — e . Для одержання повного магнітного моменту треба взяти суму по всіх трубках струму. Оскільки $|\psi_{nlm}|^2$ не залежить від φ , а $d\sigma = rd\vartheta dr$, одержуємо

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_z &= -\frac{ehm}{2m_0c} \int 2\pi r \sin \vartheta |\psi_{nlm}|^2 d\sigma = \\ &= -\frac{ehm}{2m_0c} \int |\psi_{nlm}|^2 r^2 \cdot \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr = -\frac{ehm}{2m_0c}, \end{aligned}$$

якщо ψ_{nlm} нормована. Отже

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{eh}{2m_0c} \cdot m = -\mu_B m, \quad (29.9)$$

де $\mu_B = \frac{eh}{2m_0c} = 9 \cdot 10^{-21}$ CGSM — магнетон Бора.

Формула (29.9) дає закон квантування проекції орбітального магнітного моменту. Ми можемо утворити відношення проекції магнітного моменту до відповідної проекції механічного моменту кількості руху (гіромагнітне відношення), а саме:

$$\frac{\mathfrak{M}_z}{m_z} = -\frac{e}{2m_0c}, \quad (29.10)$$

яке співпадає з результатом класичної теорії. З огляду на рівноправність всіх трьох осей координат, останню формулу можна узагальнити:

$$\frac{\mathfrak{M}_{x_i}}{m_{x_i}} = -\frac{e}{2m_0c} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (29.11)$$

Відповідне відношення для спінового магнітного і механічного моментів має інше значення. Дійсно, з формул попереднього розділу (§§ 26, 27) одержуємо

$$\frac{\mu_{x_i}}{s_{x_i}} = -\frac{e}{m_0c} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (29.12)$$

де через μ_{x_i} позначено оператори складових вектора власного магнітного моменту, а через s_{x_i} — оператори складових вектора спіну. Факт відмінності приведених гіромагнітних відношень є одним з експериментальних доведень існування спіну електрона в зв'язку з поясненням відомого ефекту Ейнштейна — де Гааза¹.

Спін-орбітальна взаємодія

Повернемося ще раз до рівняння Дірака. Для ілюстрації того, що рівняння Дірака для електрона в центральному полі враховує всі поправки, як зв'язані з релятивістською залежністю маси від швидкості, так і спінові, і автоматично охоплює спін-орбітальну взаємодію, треба в рівнянні Дірака провести послідовний розклад по степенях $\frac{v}{c}$. Рівняння Паулі, з цієї точки зору, одержується лише як перше наближення. Отже, наближення, використане нами у § 27 для одержання рівняння Паулі, є зараз недостатнім. Фактично такий більш точний розгляд ми і провели при аналізі радіальних функцій у § 28, але зараз ми це проробимо спеціально для явного одержання членів, що описують спін-орбітальну взаємодію. Запишемо рівняння Дірака для стаціонарних станів у полі з центральною симетрією, у відсутності яких-небудь інших полів:

$$[c(\alpha_1 p_x + \alpha_2 p_y + \alpha_3 p_z) + mc^2 \alpha_4] \psi + U(r) \psi = W \psi. \quad (29.13)$$

Приймемо для зручності матриці α , за Діраком, рівними: $\alpha_1 = \rho_1 \sigma_1$, $\alpha_2 = \rho_1 \sigma_2$, $\alpha_3 = \rho_1 \sigma_3$, $\alpha_4 = \rho_3$, де матриці ρ_i , σ_i , визначені формулами (24.11) та (24.13). Далі уявімо собі діраківський спінор чотиривимірного простору як сукупність двох спінорів тривимірного простору φ_1, φ_2 . Тоді рівняння можна записати так:

$$\begin{aligned} c \vec{p} \vec{\sigma} \varphi_1 - (E + 2mc^2 - U) \varphi_2 &= 0, \\ c \vec{p} \vec{\sigma} \varphi_2 - (E - U) \varphi_1 &= 0, \end{aligned} \quad (29.14)$$

¹Див. И. Е. Тамм, Основы теории электричества, ОГИЗ, Гостехиздат (1946), § 71

де $\vec{\sigma}(\sigma_1^0, \sigma_2^0, \sigma_3^0)$ — спіновий вектор, помножений на $\frac{2}{\hbar}$, W покладено рівним $E + mc^2$ і використано той факт, що у обраному представленні матриць $\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$, $\alpha_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, тобто матриці розщеплені ($1, 0$ — дворядна одинична та нульова матриці). Будемо в дальшому вважати, що E та U малі у порівнянні з mc^2 . З рівняння (29.14) легко бачити, що при цих умовах φ_2 за порядком величин дорівнює $\frac{v}{c}\varphi_1$; виключимо «малу» функцію φ_2 , підставляючи

$$\varphi_2 = (E + 2mc^2 - U)^{-1} c \vec{\sigma} \vec{p} \varphi_1 \quad (29.15)$$

у друге рівняння (29.14):

$$E\varphi_1 = \frac{1}{2m} \vec{\sigma} \vec{p} f(r) \vec{\sigma} \vec{p} \varphi_1 + U\varphi_1, \quad (29.16)$$

де

$$f(r) = \left(1 + \frac{E - U}{2mc^2} \right)^{-1}. \quad (29.17)$$

Для дальнього нам треба зробити певні апроксимації. Для атомів завжди $(E - U) \ll 2mc^2$ у всьому просторі, крім області, що безпосередньо оточує ядро. Коли ми в першому наближенні покладемо $f(r) = 1$, то одержимо рівняння Шредінгера нерелятивістської теорії без урахування спін-орбітальної взаємодії, бо в цьому разі в (29.16) вираз, залежний від спінів, дорівнює $(\vec{\sigma} \vec{p})^2 = p^2$. При наявності зовнішнього електромагнітного поля відбулась би лише заміна: $\vec{p} \rightarrow \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}$ та $p^2 \rightarrow [\vec{\sigma} (\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A})]^2 = (\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A})^2 + \frac{\hbar e}{c} (\vec{\sigma} \vec{h})$. Тобто в першому наближенні ми, дійсно, одержуємо рівняння Паулі. Тепер перейдемо до наступного наближення. Для цього розглянемо тотожність

$$(\vec{\sigma} \vec{p}) f(r) (\vec{\sigma} \vec{p}) \psi = f(r) (\vec{\sigma} \vec{p})^2 \psi + [(\vec{\sigma} \vec{p}) f(r)] [(\vec{\sigma} \vec{p}) \psi]. \quad (29.18)$$

Перший член правої частини рівний $f(r)p^2\psi$. Для обчислення другого члена зауважимо, що на підставі відомих правил перестановки для \vec{p} та $f(x, y, z)$ має місце рівність

$$(\vec{\sigma} \vec{p}) f(r) = -ih \frac{f'(r)}{r} \vec{r} \vec{\sigma},$$

за допомогою якої цей член одержується у вигляді

$$-ih \frac{f'(r)}{r} (\vec{r} \vec{\sigma}) (\vec{p} \vec{\sigma}) \psi = f'(r) \left(-h^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar \vec{m} \vec{\sigma}}{r} \right) \psi, \quad (29.19)$$

де $\vec{m} = \vec{r} \times \vec{p}$ — оператор орбітального моменту кількості руху. Покладаючи в новому наближенні

$$f(r) = \left(1 + \frac{E - U}{2mc^2} \right)^{-1} \simeq 1 - \frac{E - U}{2mc^2}; \quad f'(r) = \frac{U'(r)}{2mc^2}, \quad (29.20)$$

ми одержимо рівняння (29.16) у формі

$$E\varphi_1 = \frac{1}{2m} \left(1 - \frac{E - U}{2mc^2} \right) \vec{p}^2 \varphi_1 + U\varphi_1 + \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \vec{m} \cdot \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \varphi_1 - \frac{\hbar^2 U'(r)}{4m^2 c^2} \frac{\partial \varphi_1}{\partial r},$$

або, оскільки $E - U(r)$ приблизно дорівнює $p^2/2m$, остаточно,

$$E\varphi_1 = \frac{1}{2m}\vec{p}^2\varphi_1 + U(r)\varphi_1 - \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2}\varphi_1 + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dU}{dr}\vec{m}\vec{s}\varphi_1 - \frac{h^2}{4m^2c^2}\frac{dU}{dr}\frac{\partial\varphi_1}{\partial r}, \quad (29.21)$$

де $\vec{s} = \frac{h}{2}\vec{\sigma}$ — оператор спінового моменту кількості руху.

Перші два члени в правій частині дають нерелятивістський гамільтоніан Шредінгера (без спіну, бо ми не розглядали зовнішнього магнітного поля), третій член дає у першому наближенні класичну поправку на залежність маси від швидкості, четвертий член — описує спін-орбітальну взаємодію. Останній член є релятивістською поправкою до потенціальної енергії, але не має класичного аналога¹. Слід зауважити, що таку саму за виглядом формулу для члена, що описує спін-орбітальну взаємодію, одержали Френкель і незалежно Томас в рамках класичної механіки² на основі моделі електрона як дзиги.

Проекція спіну як динамічна змінна

У нерелятивістській квантовій механіці зі спіном хвильовою функцією є спінор тривимірного простору $\psi(\psi_1, \psi_2)$. Розрізнати компоненти спінора можна, вводячи нову динамічну змінну s_z і вважаючи хвильову функцію в координатному представленні залежною від цієї змінної:

$$\psi = \psi(x, y, z, s_z, t), \quad (29.22)$$

де четверта, спінова координата приймає лише два значення: $\pm \frac{h}{2}$. Це означає, що

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \psi(x, y, z, +\frac{h}{2}, t), \\ \psi_2 &= \psi(x, y, z, -\frac{h}{2}, t), \end{aligned} \quad (29.23)$$

Маючи на увазі задачу про один електрон в центральному полі, ми можемо твердити, що компоненти спінора будуть різними лише тоді, коли враховується спін-орбітальна взаємодія. Дійсно, при нехтуванні спін-орбітальною взаємодією гамільтоніан перетворюється в гамільтоніан Паулі:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_k \left(p_k + \frac{e}{c} A_k \right)^2 - e\varphi + U(r) + \frac{e}{mc} (\vec{s}\vec{\mathfrak{h}}).$$

Якщо магнітне поле однорідне і спрямоване по осі z , то в останньому члені є лише оператор s_z , який комутує з H , а множник при s_z не залежить від координат. Отже, маємо, що s_z зберігається та координатні та спінові змінні розділяються:³

$$\psi = \psi(x, y, z, s_z, t) = \psi(x, y, z, t) S_\alpha(s_z). \quad (29.24)$$

¹Обговорення цього члена можна знайти в книзі Е. Кондона, Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ (1949), гл. V, § 5.

²I. Frenkel, Zs. f. Phys., 37, 243 (1926); L. H. Thomas, Nature, 107, 514 (1926).

³Ми позначаємо власне значення оператора s_z тим самим символом s_z .

Спінова функція $S_\alpha(s_z)$ є, фактично, вказівкою на стан спіну. Індекс α приймає два значення $1/2$ та $-1/2$; перше означає, що проекція спіну на обрану вісь z дорівнює $\frac{\hbar}{2}$, а друге вказує на стан з проекцією спіну, рівною $-\frac{\hbar}{2}$. Функція $S_\alpha(s_z)$ як функція незалежної змінної визначається так:

$$\begin{aligned} S_{1/2}\left(\frac{\hbar}{2}\right) &= 1 & S_{1/2}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) &= 0 \\ S_{-1/2}\left(\frac{\hbar}{2}\right) &= 0 & S_{-1/2}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) &= 1 \end{aligned} \quad (29.25)$$

Спінові функції $S_\alpha(s_z)$ володіють формальними властивостями ортогональності і є нормованими, тобто

$$\sum_{s_z} S_\alpha(s_z) S_\beta(s_z) = \delta_{\alpha\beta}. \quad (29.26)$$

Нагадаємо ще раз, що в загальному випадку для одного оптичного електрона (коли враховано спін-орбітальну взаємодію) стани дискретного спектра треба нумерувати трьома квантовими числами n , l та j :

$$E = E_{nlj},$$

а хвильові функції треба буде уявити в такому вигляді:

$$\psi = \psi_{nljm_j}(r, \vartheta, \varphi, s_z), \quad (29.27)$$

де $m_j = m + \frac{1}{2}$ квантує оператор M_z . Беручи до уваги (28.10) та (28.30), маємо, що m_j може набувати таких значень:

$$m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm j. \quad (29.28)$$

Спін-орбітальна взаємодія обумовлює так звану мультиплетну структуру спектра. У випадку одного оптичного електрона ми мали дублетну структуру, але для атомів з більшою кількістю оптичних (зовнішніх) електронів, як ми побачимо далі, ця структура є, відповідно, більш складною. При урахуванні мультиплетної структури залишається виродження по m_j , тобто кожному рівню E_{nlj} відповідає $(2j+1)$ станів, які відрізняються орієнтацією повного моменту \vec{M} в просторі. Це виродження може бути знятим при наявності зовнішнього магнітного поля.

§ 30. Розщеплення спектральних ліній у магнітному полі (ефект Зеемана)

Коли атом з одним валентним електроном вміщений у зовнішнє магнітне поле, його рівні енергії розщеплюються на кілька компонент. Відповідно до цього виникає картина розщеплення спектральних ліній, або так званий ефект Зеемана. Для розгляду теорії цього явища¹ треба виходити з рівняння Дірака для одного електрона в центральному полі, створеному

¹W. Heisenberg, P. Jordan, Zs. f. Phys, 37, 263 (1926); G. G. Darwin, Proc. Roy. Soc., A 115, 1 (1927).

ядром і всіма внутрішніми електронами, та у зовнішньому однорідному магнітному полі $\vec{\mathfrak{H}}$. Енергія взаємодії, яка викликає розщеплення рівнів, складається з двох частин — одна виникає завдяки спіну електрона, а друга зв'язана з орбіタルним магнітним моментом. Але ми зробимо розрахунок у більш простий спосіб. Не будемо спочатку брати до уваги спін-орбіタルну взаємодію, інакше кажучи, розглянемо спочатку випадок, коли спінове розщеплення є дуже незначним у порівнянні з магнітним розщепленням. Цей випадок називають випадком сильного магнітного поля або ефектом Пашена—Бака.

В такому разі ми можемо, відкинувши члени, які описують релятивістські поправки та спін-орбіタルну взаємодію, виходити з рівняння Паулі.

Запишемо рівняння Паулі у вигляді

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + U(r) + \frac{eh}{2mc} (\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{H}}) \right] \psi = E\psi, \quad (30.1)$$

де член взаємодії спінового моменту з зовнішнім магнітним полем дорівнює

$$\frac{eh}{2mc} (\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{H}}) = \frac{e}{2mc} \vec{\mathfrak{H}} 2\vec{s}. \quad (30.2)$$

Далі, розкриваючи вираз $\frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2$ одержимо

$$\frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + \frac{e}{2mc} (\vec{p} \vec{A} + \vec{A} \vec{p}) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2. \quad (30.3)$$

Якщо ми оберемо калібривку $\operatorname{div} \vec{A} = 0$, що завжди можливо, то одержимо

$$\vec{p} \vec{A} \psi = -ih\psi \operatorname{div} \vec{A} - ih\vec{A} \operatorname{grad} \psi = \vec{A} \vec{p} \psi$$

і гамільтоніан Паулі набуде вигляду

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U(r) + \frac{e}{mc} \vec{A} \vec{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + \frac{e}{2mc} \vec{\mathfrak{H}} \cdot 2\vec{s}. \quad (30.4)$$

Для однорідного магнітного поля $\vec{\mathfrak{H}}$ можна покласти

$$\vec{A} = \frac{1}{2} [\vec{\mathfrak{H}} \times \vec{r}], \quad (30.5)$$

що легко перевірити з того, що

$$\operatorname{rot} \vec{A} = \frac{1}{2} \operatorname{rot} [\vec{\mathfrak{H}} \times \vec{r}] = \frac{1}{2} (\vec{r} \operatorname{grad} \vec{\mathfrak{H}} - \vec{r} \operatorname{div} \vec{\mathfrak{H}} - \vec{\mathfrak{H}} \operatorname{grad} \vec{r} + \vec{\mathfrak{H}} \operatorname{div} \vec{r})$$

і при постійному $\vec{\mathfrak{H}}$ дає саме рівність $\operatorname{rot} \vec{A} = \vec{\mathfrak{H}}$.

Нехтуючи далі членом, який містить квадрат вектора-потенціалу, у порівнянні з членом, лінійним відносно \vec{A} ¹, і записуючи останній у формі

$$\frac{e}{mc} \vec{A} \vec{p} = \frac{e}{2mc} [\vec{\mathfrak{H}} \times \vec{r}] \vec{p} = \frac{e}{2mc} \vec{\mathfrak{H}} [\vec{r} \times \vec{p}] = \frac{e}{2mc} \vec{\mathfrak{H}} \vec{m}, \quad (30.6)$$

¹Підрахунок показує, що навіть при полях порядку $2 \cdot 10^5$ гаусс член, квадратичний по \vec{A} , становить лише приблизно одну десятитисячну частину від лінійного члена.

ми одержимо гамільтоніан Паулі в прийнятому наближенні

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(r) + \frac{e\vec{\mathfrak{H}}}{2mc}(\vec{m} + 2\vec{s}). \quad (30.7)$$

Якщо обрати тепер напрямок магнітного поля за вісь z , то

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(r) + \frac{e\vec{\mathfrak{H}}}{2mc}(m_z + 2s_z). \quad (30.8)$$

Рівняння Паулі в розгорненому вигляді дає систему:

$$\begin{aligned} H_0\psi_1 + \frac{e\vec{\mathfrak{H}}}{2mc}(m_z + h)\psi_1 &= E\psi_1, \\ H_0\psi_2 + \frac{e\vec{\mathfrak{H}}}{2mc}(m_z - h)\psi_2 &= E\psi_2, \end{aligned} \quad (30.9)$$

де $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r)$.

Оператори H_0 та m_z комутують, отже, власні функції оператора H_0 для власного значення E_{nl} :

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)S_{1/2}S_z \quad \text{та} \quad \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)S_{-1/2}S_z, \quad (30.10)$$

де

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r)P_l^m(\cos \vartheta)e^{im\varphi}$$

є одночасно розв'язками рівнянь (30.9).

Дійсно, оскільки $m_z\psi_{nlm} = hm\psi_{nlm}$, одержуємо, що перша функція задовільняє першому з рівнянь (30.9) для власного значення

$$E = E_{nl} + \frac{eh\vec{\mathfrak{H}}}{2mc}(m+1) \quad \left(s_z = \frac{h}{2}\right), \quad (30.11)$$

а друга функція є розв'язком другого рівняння для власного значення

$$E = E_{nl} + \frac{eh\vec{\mathfrak{H}}}{2mc}(m-1) \quad \left(s_z = -\frac{h}{2}\right), \quad (30.12)$$

Отже, у прийнятому нами наближенні хвильові функції не змінюються під дією магнітного поля, але виродження по магнітному квантовому числу m знімається. Приведемо як приклад картину розщеплення p та s -термів. Розщеплення p -терма одержується з формул (30.11), (30.12), коли розглянути всі можливі значення $m = -1, 0, 1$; розщеплення s -терма одержується лише за рахунок спіну ($l = 0, m = 0$).

У зв'язку з розщепленням рівнів виникає відповідне розщеплення спектральних ліній. Так, для дипольного випромінювання дозволеними є переходи, коли m змінюється на ± 1 або залишається незмінним; крім того, під дією світла переходити із зміною спіну є практично неможливі завдяки дуже слабкій взаємодії магнітного спінового моменту з полем світлової хвилі. На підставі цього треба розглядати лише переходи із незмінним спіном та відповідно до правил відбору зміною m , як зображене на рис. 28. Відповідні частоти спектральних ліній визначаються за борівською формулою:

$$\omega = \frac{E_{nlm} - E_{n'l'm'}}{h} = \omega_0 + \frac{e\vec{\mathfrak{H}}}{2mc}(m - m'), \quad (30.13)$$

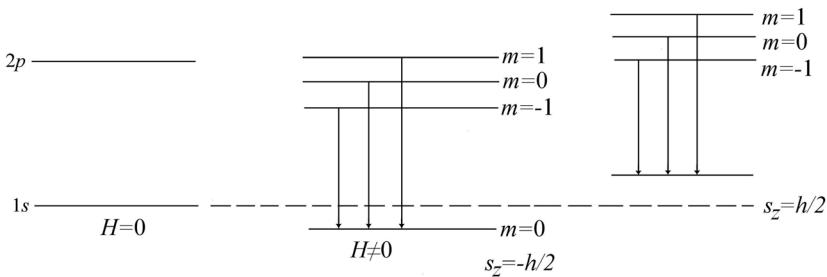


Рис. 28.

$$\omega_0 = \frac{E_{nl} - E_{n'l'}}{h}.$$

Надаючи різниці $m - m'$ можливі значення $0, \pm 1$, ми одержуємо розщеплення спектральної лінії — одну компоненту з незмінною частотою ω_0 та дві компоненти з частотою, зсунутою на $\pm \frac{e\mathfrak{H}}{2mc}$. Одержаній триплет є прикладом так званого нормального ефекту Зеемана. Відсутність константи Планка h в нашій остаточній формулі вказує на те, що одержаний результат повинен співпадати з класичним. Дійсно, за класичною теорією ми одержуємо в розгляненому випадку такий же результат, причому пояснення ефекту за класичною теорією полягає в процесі орбіти у магнітному полі з ларморівською частотою $\Omega_L = \frac{e\mathfrak{H}}{2mc}$.

В нормальному ефекті Зеемана кожна конфігурація розщеплюється симетрично на $2l + 3$ еквідистантні компоненти, які відповідають $2l + 3$ (у випадку $l = 0$ — двом) можливим значенням $m_z + 2s_z$. При цьому залишається часткове виродження, зв'язане з тим, що задане значення $m + 2m_s$ (де через hm_s позначене власне значення оператора s_z) може бути одержане двома шляхами: $m + 1, (m + 2) - 1$.

Коли тепер врахувати як мале збурення відкинути на початку слабку спін-орбітальну взаємодію, то в деяких випадках ми можемо одержати додаткове розщеплення¹.

Розщеплення спектральних ліній у слабкому магнітному полі

Розглянемо тепер протилежний, у певному сенсі, випадок. А саме, нехай зееманівське розщеплення мале у порівнянні зі спіновим дублетом. Тобто:

$$\frac{eh}{2mc}\mathfrak{H} \ll |\Delta E_{j'}|, \quad (30.14)$$

де $\Delta E_{j'} = E_{nlj} - E_{nlj'}$.

Ми можемо вважати, що в цьому випадку, який ми будемо називати випадком слабкого поля, взаємодія із зовнішнім магнітним полем та спін-орбітальна взаємодія обмінюються ролями з точки зору теорії збурень у порівнянні з попередньо розглянутим випадком сильного поля. Дійсно, тепер треба за гамільтоніан незбуреної задачі прийняти

$$H_0 + H_1, \quad (30.15)$$

¹Див. Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, ОНТИ (1935), гл. II. Г. Бете и Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз (1960), гл. III.

де H_1 — частина повного гамільтоніана, яка є відповідальною за мультиплетну

$$H_M = \frac{e\mathfrak{H}}{2mc}(m_z + 2s_z) \quad (30.16)$$

розділяти як збурення.

Загальна картина явища значно ускладнюється. Кожний рівень при врахуванні мультиплетної структури, при відсутності зовнішнього магнітного поля є $2j + 1$ -кратно виродженим. Прикладене магнітне поле знімає виродження, і кожний рівень розщеплюється на відповідну кількість компонент.

Для розрахунку в першому наближенні теорії збурень треба обчислити матричні елементи теорії збурень:

$$(H_M)_{n,ljm_j;nl,m'_j}. \quad (30.17)$$

Це випливає з того, що при врахуванні мультиплетної структури стани незбуреної системи визначаються квантовими числами n, l, j, m_j , а різні рівні енергії — числами n, l, j , і ми повинні у першому наближенні взяти до уваги матричні елементи енергії збурень для різних вироджених станів рівня n, l, j .

Для обчислення матричних елементів $(n, l, j, m_j | \Omega_L(m_z + 2s_z) | n, l, j, m'_j)$ зручно виразити H_M через оператор M_z :

$$H_M = \frac{e\mathfrak{H}}{2mc}(m_z + 2s_z) = \Omega_L(M_z + 2s_z) \quad (30.18)$$

і обрахувати оператор $s_z \vec{M}^2$:

$$s_z \vec{M}^2 = s_z(M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) = M_z(s_x M_x + s_y M_y + s_z M_z) + R, \quad (30.19)$$

де

$$R = (s_z M_x - M_z s_x) + (s_z M_y - M_z s_y), \quad (30.20)$$

тобто

$$s_z \vec{M}^2 = M_z(\vec{s} \vec{M}) + R. \quad (30.21)$$

З виразу $\vec{M} = \vec{m} + \vec{s}$ легко одержати формулу

$$(\vec{s} \vec{M}) = \frac{1}{2}(\vec{M}^2 - \vec{m}^2 + \vec{s}^2) \quad (30.22)$$

і записати (30.21) так:

$$s_z \vec{M}^2 = \frac{1}{2}M_z(\vec{M}^2 - \vec{m}^2 + \vec{s}^2) + R. \quad (30.23)$$

Якщо тепер обрати представлення, у якому \vec{M}^2 є діагональним, то останнє рівняння можна буде розділити на діагональну матрицю \vec{M}^2 , оскільки діагональна матриця може розглядатись не як оператор, а як число. Тоді

$$s_z = \frac{M_z}{2\vec{M}^2} \left\{ \vec{M}^2 - \vec{m}^2 + \vec{s}^2 \right\} + \frac{R}{\vec{M}^2}$$

i

$$H_M = \Omega_L M_z \left(1 + \frac{\vec{M}^2 - \vec{m}^2 + \vec{s}^2}{2\vec{M}^2} \right) + \Omega_L \frac{R}{\vec{M}^2}. \quad (30.24)$$

Легко показати прямим обчисленням, що матричні елементи оператора R відмінні від нуля лише коли $j \neq j'$ і в прийнятому наближенні не дають вкладу, отже,

$$H'_M = \Omega_L M_z \left(1 + \frac{\vec{M}^2 - \vec{m}^2 + \vec{s}^2}{2\vec{M}^2} \right), \quad (30.25)$$

де $M_z, \vec{M}^2, \vec{m}^2$ та \vec{s}^2 можна розглядати як діагональні матриці, бо відповідні оператори всі комутують між собою і їх матриці можуть бути приведені до діагонального вигляду одночасно¹.

Взявши це до уваги, ми одержимо матричні елементи H'_M , коли підставимо у (30.25): $M_z = hm_j; \vec{M}^2 = h^2 j(j+1), \vec{m}^2 = h^2 l(l+1), \vec{s}^2 = h^2 l_s(l_s+1)$. Таким чином,

$$H'_M = h\Omega_L m_j \left\{ 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)}{2j(j+1)} \right\}. \quad (30.26)$$

Позначивши

$$1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)}{2j(j+1)} = g, \quad (30.27)$$

ми можемо поправку до енергії рівня E_{nlj} записати так:

$$\Delta E_{nljm_j} = h\Omega_L g m_j, \quad m_j = m + \frac{1}{2}, \quad (30.28)$$

де величина g називається множником Ланде².

Оскільки для розглянутого випадку одного оптичного електрона $l_s = \frac{1}{2}$, одержана формула описує розщеплення в слабкому магнітному полі (складний ефект Зеемана) рівня, який характеризується квантовими числами l та j , незалежно від n . Справедливість формули (30.28) для всіх дублетів одноелектронних атомів та іонів була давно виявлена експериментально і в свій час формула, аналогічна (30.28), називалась правилом Престона.

Коли зовнішнє магнітне поле є таким, що $h\Omega_L$ і інтервали тонкої структури одного порядку величини, розгляд явища вже не є таким простим³. В цьому разі спін-орбітальну взаємодію і енергію у зовнішньому магнітному полі треба враховувати рівноправно. Інакше кажучи, за збурення треба обрати оператор вигляду

$$H_M + H_1 = \Omega_L(m_z + 2s_z) + \xi(r)\vec{m}\vec{s}, \quad (30.29)$$

¹ Відповідне представлення реалізується за допомогою спільної системи власних функцій.

² Ця ж сама формула може бути знайдена з загальної теорії Дірака послідовним шляхом та подана у вигляді

$$\begin{aligned} \Delta E &= h\Omega_L \left(m + \frac{1}{2} \right) g, \\ g &= \frac{k}{k - \frac{1}{2}}, \quad m = -|k|, \dots, |k| - 1. \end{aligned}$$

³ Див. Е. Кондон и П. Шортли, loc. cit, гл. V, § 10.

де, згідно з (29.21),

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr}.$$

§ 31. Парамагнетизм та діамагнетизм

Для розгляду магнітних властивостей атомних систем з точки зору індукованого зовнішнім магнітним полем магнітного моменту використаємо загальне визначення складових магнітного моменту системи:

$$\mathfrak{M}_x = -\frac{\partial H}{\partial \mathfrak{H}_x}; \quad \mathfrak{M}_y = -\frac{\partial H}{\partial \mathfrak{H}_y}; \quad \mathfrak{M}_z = -\frac{\partial H}{\partial \mathfrak{H}_z}, \quad (31.1)$$

де $\mathfrak{M}_x, \mathfrak{M}_y, \mathfrak{M}_z$ — компоненти оператора магнітного моменту, H — оператор Гамільтона розглядуваної системи, а $\mathfrak{H}_x, \mathfrak{H}_y, \mathfrak{H}_z$ — компоненти напруженості магнітного поля.

Ми обмежимося зараз розглядом «одноелектронних атомів», тобто систем, моделлю яких є один електрон у полі з центральною симетрією, і виходитимемо з відповідного гамільтонана Паулі:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + U(r) + \frac{e}{mc} (\vec{s} \vec{\mathfrak{H}}); \quad (31.2)$$

Спрямуємо вісь z обраної системи координат вздовж напрямку магнітного поля, тоді вектор-потенціал можна подати у формі

$$A_x = -\frac{\mathfrak{H}}{2}y, \quad A_y = -\frac{\mathfrak{H}}{2}x, \quad A_z = 0. \quad (31.3)$$

Диференціюючи (31.2) по \mathfrak{H}_z одержуємо

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{e}{mc} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right) \frac{\partial \vec{A}}{\partial \mathfrak{H}_z} - \frac{e}{mc} s_z. \quad (31.4)$$

Підставляючи сюди значення складових вектор-потенціалу та беручи до уваги, що $xp_y - yp_x = m_z$, одержимо:

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{e}{2mc} (m_z + 2s_z) - \frac{e^2 \mathfrak{H}}{4mc^2} (x^2 + y^2),$$

або

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{e}{2mc} (M_z + s_z) - \frac{e^2 \mathfrak{H}}{4mc^2} (x^2 + y^2). \quad (31.5)$$

Розглянемо обидві частини магнітного моменту, зокрема. Перша частина не залежить від напруженості поля. Її власні значення можна визначити за допомогою складного ефекту Зеемана. Дійсно, додаткова енергія ΔE за (30.28) є рівною

$$\Delta E = \frac{he\mathfrak{H}}{2mc} \left(m + \frac{1}{2} \right) g. \quad (31.6)$$

і за формулою (30.18) може бути записана у вигляді потенціальної енергії перманентного магнітного моменту у зовнішньому магнітному полі

$$\Delta E = -(\mathfrak{H}\mathfrak{M}_z^1), \quad \mathfrak{M}_z^{(1)} = -\frac{e}{2mc} (M_z + s_z). \quad (31.7)$$

Отже, власні значення $\mathfrak{M}_z^{(1)}$ відрізняються від ΔE множником — \mathfrak{H} .

$$\mathfrak{M}_z^{(1)} = -\frac{e}{2mc} \left(m + \frac{1}{2} \right) g. \quad (31.8)$$

Оскільки $m + \frac{1}{2}$ приймає півцілі додатні та від'ємні значення, енергетичні по-правки ΔE можуть бути як від'ємні, так і додатні. Але в стані статистичної рівноваги системи, яка складається із слабо взаємодіючих між собою однакових атомів (квазідеальний газ), від'ємні поправки будуть більш імовірними, тобто більш імовірними будуть додатні значення $\mathfrak{M}_z^{(1)}$. В середньому момент атома $\mathfrak{M}_z^{(1)}$ буде додатний і ми матимемо парамагнетизм — середній момент, паралельний до поля. Другий член, пропорційний до напруженості поля

$$\mathfrak{M}_z^{(2)} = -\frac{e^2 \mathfrak{H}}{4mc^2} (x^2 + y^2), \quad (31.9)$$

репрезентує атомний діамагнітний момент, бо в будь-якому стані $x^2 + y^2 > 0$. Формула (31.9) визначає індуктований полем магнітний момент, завжди спрямований проти поля. Діамагнітний момент атома завжди відмінний від нуля, але в деяких випадках він може перекриватись парамагнітним моментом.

Порівняємо порядок величини $\mathfrak{M}_z^{(1)}$ та $\mathfrak{M}_z^{(2)}$. Легко бачити, що

$$\mathfrak{M}_z^{(1)} \sim \frac{eh}{2mc} \quad \text{та} \quad |\mathfrak{M}_z^{(2)}| \sim \frac{e^2 \mathfrak{H}}{2mc^2} a^2, \quad (31.10)$$

де a характеризує розміри атома, і в зв'язку з тим, що напруженості реальних полів задовільняють умови

$$\mathfrak{H} \ll \frac{hc}{e^2} \frac{e}{a^2} = 137 \frac{e}{a^2}, \quad (31.11)$$

маємо

$$|\mathfrak{M}_z^{(2)}| \ll |\mathfrak{M}_z^{(1)}|.$$

Для одноелектронних атомів $\mathfrak{M}_z^{(1)}$ ніколи не дорівнює нулеві і в них ми завжди матимемо парамагнетизм. Для атомів з декількома електронами можуть бути різні випадки.

Для атомів з парним числом електронів повний момент кількості руху може бути рівним нулю, а разом з ним дорівнюватиме нулеві і відповідний перманентний магнітний момент. В такому разі буде спостерігатись діамагнетизм. Як ми побачимо далі, прикладом діамагнітного газу може бути гелій, атоми якого перебувають в основному стані.

Вільний електрон в однорідному магнітному полі

Застосуємо гамільтоніан Паулі для визначення власних значень енергії електрона, який рухається в однорідному магнітному полі. Оберемо вісь z в напрямку магнітного поля і відповідний вектор-потенціал візьмемо, для зручності, у формі:

$$A_x = -\mathfrak{H}y, \quad A_y = A_z = 0. \quad (31.12)$$

Покладаючи в рівняння (31.2) $U(r) = 0$ та підставивши вирази для складових вектор-потенціалу, запишемо гамільтоніан Паулі:

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_x - \frac{e\mathfrak{H}}{c} y \right)^2 + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{e}{mc} (s_z \mathfrak{H}_z). \quad (31.13)$$

Як ми вже знаємо, в цьому випадку координатні та спінові змінні розділяються і власні функції є добутками координатної функції на відповідну спінову. Відокремлюючи змінні, ми одержимо для координатної функції рівняння:

$$\left[\frac{1}{2m} \left(p_x - \frac{e\mathfrak{H}}{c} y \right)^2 + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{he}{mc} m_s \mathfrak{H} \right] \psi = E\psi, \quad (31.14)$$

де m_s означає число, рівне $\pm 1/2$. Оператор H не містить явно координат x та z і через це комутує з p_x та p_z . Таким чином, p_x та p_z є інтегралами руху і ми можемо шукати розв'язок (31.14) у вигляді

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}(\alpha x + \beta z)} \varphi(y). \quad (31.15)$$

Підстановка цього виразу в рівняння приводить до розділення змінних і до такого рівняння для невідомої функції $\varphi(y)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi'' + \frac{m\omega_0^2}{2} (y - y_0)^2 \varphi + \frac{\beta^2}{2m} \varphi + \frac{eh\mathfrak{H}}{mc} m_s \varphi = E\varphi, \quad (31.16)$$

де $\omega_0 = \frac{e\mathfrak{H}}{mc}$, $y_0 = \frac{ac}{e\mathfrak{H}}$, або

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi'' + \frac{m\omega_0^2}{2} (y - y_0)^2 \varphi = \left(E - \frac{\beta^2}{2m} - \frac{eh\mathfrak{H}}{mc} m_s \right) \varphi. \quad (31.17)$$

Одержане рівняння збігається з рівнянням Шредінгера для лінійного гармонічного осцилятора, який коливається з частотою ω_0 навколо точки y_0 .

Звідки випливає, що

$$E - \frac{\beta^2}{2m} - \frac{eh\mathfrak{H}}{mc} m_s = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{eh\mathfrak{H}}{mc} \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

або

$$E_{n\beta m_s} = \frac{eh\mathfrak{H}}{mc} \left(n + \frac{1}{2} + m_s \right) + \frac{\beta^2}{2m}, \quad n = 0, 1, \dots, \quad (31.18)$$

де β є власне значення оператора p_z . Відповідні власні функції нам теж відомі:

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}(\alpha x + \beta z)} e^{-\frac{eh\mathfrak{H}}{2ch}(y-y_0)^2} H_n \left[\sqrt{\frac{eh\mathfrak{H}}{ch}} (y - y_0) \right], \quad (31.19)$$

де H_n — поліном Чебишева—Ерміта (див. § 8).

Енергія, яка описується членом

$$\frac{eh\hbar}{mc} \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

відповідає рухові в площині (x, y) , перпендикулярній до напрямку поля. У відповідній задачі класичної механіки цей рух відбувається по обводу кола з нерухомим центром. Інтеграл руху y_0 відповідає класичній y -координаті центра кола. Поряд з цим інтегралом руху є ще один:

$$x_0 = x + \frac{cp_y}{e\hbar} \quad (31.20)$$

і, таким чином, величина

$$x_0 = x + \frac{c\gamma}{e\hbar},$$

де γ є власним значенням оператора p_y , зберігається. Ця величина відповідає класичній x -координаті центра кола. Але хоч оператори x_0 та y_0 комутують з H і є інтегралами руху, вони не комутують між собою. Саме тому у квантовомеханічному розгляді явно присутні коливання лише по осі y , бо у відповідному стані центр коливань по осі x залишається невизначенім. Член $\frac{\beta^2}{2m}$ у виразі (31.18) відповідає вільному рухові в напрямку поля, бо β є власне значення оператора p_z , яке зберігається. Кожний рівень енергії при заданому значенні p_z є безконечно виродженим (E не залежить від α), відповідно до довільного положення y_0 , згідно з виразом для власної функції (31.15). Крім того, для електрона є ще додаткове виродження. Дійсно, надаючи m_s можливі значення $\pm 1/2$, ми бачимо, що рівні з n , $m_s = \frac{1}{2}$ та $n + 1$, $m_s = -\frac{1}{2}$ співпадають.

Важливим висновком квантовомеханічного розгляду є те, що рух у площині (x, y) квантується. Квантування енергії руху в площині (x, y) для вільної зарядженої частинки у магнітному полі $\vec{H}_z = \hbar$, $\vec{H}_x = \vec{H}_y = 0$ можна висловити і в термінах квантування «орбітального» магнітного моменту, який відповідає рухові частинки в площині (x, y) . Коли формально записати відповідну частину енергії у вигляді

$$-(\vec{M}\vec{H}) = -M_z\hbar = \frac{eh\hbar}{mc} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \mu_B(2n+1)\hbar, \quad (31.21)$$

то видно, що проекція на вісь z магнітного моменту M_z є ціле кратне магнетона Бора.

Квантування енергетичного спектра вільного електрона у магнітному полі, відкрите Л. Д. Ландау, лежить в основі створеної ним теорії діамагнетизму вільних електронів¹. В першому наближенні теорії металів, в якому електронний газ металу розглядається як ідеальний газ в деякому ефективному сталому полі гратки, прийнятому за нуль, теорія Ландау дає пояснення діамагнетизму електронів провідності металу в умовах термодинамічної рівноваги.

Відповідну теорію, яка враховує просторово-періодичний характер потенціалу, в якому рухається електрон в металі (наближення зонної теорії),

¹L. Landau, Zs. f. Phys., 64, 629 (1930).

розвинув Р. Пайерлс¹. Це узагальнення не є простим в зв'язку з тим, що, незважаючи на те, що сили, які діють з боку магнітного поля, малі у порівнянні з впливом потенціалу гратки, члени магнітного походження не можна розглядати як мале збурення і користуватись звичайною схемою теорії збурень, бо наявність цього збурення суттєво змінює характер енергетичного спектра, перетворюючи його з непереривного на дискретний.

Метод Пайерлса виявився особливо ефективним для пояснення осциляцій магнітної сприйнятливості металів при низьких температурах (ефект де-Гааза-ван-Альфена)².

Квантування енергетичного спектра носіїв струму у магнітному полі лежить в основі сучасної теорії «осциляційних» ефектів в металах, створеної І. М. Ліфшицем та його співробітниками для довільної залежності $E = E(\vec{k})$, де $h\vec{k}$ — квазіімпульс електрона. Відповідна теорія ефекта де-Гааза-ван-Альфена дає можливість при досить загальних припущеннях побудувати граничну поверхню Фермі для металу³.

І. М. Ліфшиц розвинув загальну теорію провідності металів у присутності магнітного поля, в якій зокрема дана послідовна теорія осциляції опору в магнітному полі (ефект Шубнікова-де-Гааза)⁴.

Нарешті, зауважимо, що квантування енергетичного спектра носіїв струму є важливим для побудови послідовної одноелектронної⁵ та багатоелектронної⁶ теорій гальваномагнітних явищ у напівпровідниках.

¹R. Paiserls, Zs. f. Phys., 80, 763 (1933).

²Див. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ (1956), гл. VII.

³І. М. Ліфшиц, А. М. Косевич, ЖЭТФ, 29, 730 (1955); І. М. Ліфшиц, А. Погорелов, ДАН СССР, 96, 1143 (1954); І. М. Ліфшиц, М. Азбелль, М. И. Каганов, ЖЭТФ, 31, 63 (1956).

⁴І. М. Ліфшиц, ЖЭТФ, 30, 214 (1956).

⁵М. И. Клингер, ЖЭТФ, 29, 430 (1955); 31, 1055 (1956).

⁶А. Ю. Глауберман, О. М. Музичук, УФЖ, 3, 178 (1958).

Розділ X

КВАНТОВА МЕХАНІКА СИСТЕМИ ЧАСТИНОК

§ 32. Загальні питання проблеми багатьох тіл

У класичній механіці система багатьох тіл трактується як проблема одного тіла з багатьма степенями вільності. У квантовій механіці така трактовка є можливою в тій самій мірі. Як ми вже в свій час зазначали, нерелятивістська теорія same так і повинна будуватись. Обмеження нерелятивістською теорією в механіці багатьох тіл випливає з обставин, що викладені далі.

Розгляд системи N частинок з координатами $x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N$ як механічної системи з $3N$ степенями вільності передбачає, що всі сили взаємодії і стан системи визначаються в даний момент значеннями механічних величин, що відповідають тому самому моментові часу, інакше кажучи, сили взаємодії повинні бути не запізненими, а «миттєвими». Розглянемо електромагнітні взаємодії. Нехай r_{ik} — віддаль між двома частинками, що входять у систему, тоді час, за який реалізується взаємодія між цими частинками $\tau = r_{ik}/c$, де c — швидкість світла. Для того, щоб наблизено можна було вважати взаємодію «миттєвою», треба, щоб за час взаємодії τ віддаль між розглядуваними частинками мало змінилась. Запишемо цю умову, позначаючи через v швидкість відносного руху частинок:

$$\frac{\Delta r_{ik}}{r_{ik}} = \frac{v \cdot \tau}{r_{ik}} = \frac{vr_{ik}}{cr_{ik}} = \frac{v}{c} \ll 1. \quad (32.1)$$

Отже, трактовка системи багатьох тіл як одного тіла з багатьма степенями вільності, в рамках механічної теорії, є законною в нерелятивістському наближенні. Як зазначалося на початку §24, у релятивістському випадку ми повинні поряд з механічними рівняннями розглядати рівняння поля, яке здійснює взаємодії, в рівноправний спосіб. У квантовій теорії ми приходимо таким шляхом до загальних проблем квантової теорії полів. Ці проблеми виходять далеко за межі квантової механіки як окремого предмета і ще не розроблені з необхідною повнотою. В зв'язку з цим ми розглянемо нерелятивістську теорію систем частинок, у яку переносяться всі результати нерелятивістської квантової механіки одної частинки у зовнішніх полях, вірні для випадку декількох степенів вільності.

Розглянемо для простоти безспінові частинки. У прийнятій постановці питання хвильовою функцією системи буде функція ψ , визначена не в тривимірному просторі одної частинки, а у конфігураційному просторі всієї системи:

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t), \quad (32.2)$$

яка задовольняє хвильовому рівнянню

$$H\psi = ih \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

де H — гамільтоніан системи взаємодіючих частинок¹:

$$H = \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{\vec{p}_k^2}{2m_k} + U_k(x_k, y_k, z_k, t) \right\} + \sum_{k,j}^N \frac{1}{2} U_{jk}(x_k, y_k, z_k, x_j, y_j, z_j), \quad (32.3)$$

а оператор \vec{p}_k , як завжди, дорівнює $-ih\frac{\partial}{\partial \vec{r}_k} = -ih\vec{\nabla}_k$. В гамільтоніані (32.3) вираз у фігурних дужках під знаком першої суми репрезентує «індивідуальну» енергію k -ої частинки, де $U_k(x_k, y_k, z_k, t)$ є потенціальною енергією k -ої частинки у заданому зовнішньому полі, або, відповідно, силовою функцією. Друга, подвійна, сума дає повну енергію взаємодії частинок. Штрих коло суми означає виключення випадків $k = j$; U_{kj} є потенціальною енергією взаємодії фіксованої пари частинок, а множник $1/2$ необхідний для того, щоб одна і та сама пара не враховувалась двічі².

Квадрат модуля ψ має цілком ясний зміст. А саме:

$$\begin{aligned} & |\psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t)|^2 d\tau, \\ & d\tau = \prod_{i=1}^N d\tau_i, \quad d\tau_i = dx_i dy_i dz_i \end{aligned} \quad (32.4)$$

визначає імовірність того, що в момент часу t конфігурація системи є така, що перша частинка перебуває в елементі звичайного простору $d\tau_1$, друга, відповідно, в $d\tau_2$ і т. д.

Поряд з конфігураційним простором з елементом $d\tau$ можна ввести послідовність конфігураційних підпросторів $d\tau^k, d\tau^{ki} \dots$

$$\begin{aligned} d\tau &= d\tau_k d\tau^k = dx_k dy_k dz_k d\tau^k, \\ d\tau &= d\tau_k d\tau_i d\tau^{ki} = dx_k dy_k dz_k dx_i dy_i dz_i d\tau^{ki}, \end{aligned} \quad (32.5)$$

.....

Тоді інтегрування квадрата модуля повної хвильової функції по відповідних підпросторах визначатиме густину імовірності певної конфігурації відповідного комплексу частинок, при будь-якому розташуванні всіх інших частинок. Наприклад,

$$\left(\int |\psi|^2 d\tau^k \right) d\tau_k = W(x_k, y_k, z_k, t) d\tau_k$$

¹ Легко переконатись, що гамільтоніан (32.3) з математичної точки зору може розглядатись як гамільтоніан одної частинки, яка рухається в $3N$ -вимірному просторі. Введемо координати $q_1 = \sqrt{\frac{m_1}{m}}x_1, q_2 = \sqrt{\frac{m_1}{m}}y_1, q_3 = \sqrt{\frac{m_1}{m}}z_1, q_4 = \sqrt{\frac{m_2}{m}}x_2, \dots, q_{3N} = \sqrt{\frac{m_N}{m}}z_N$, де m — довільна стала з розмірністю маси, яка відіграватиме роль маси «еквівалентної» частинки. Покладемо $m = \left(\prod_{i=1}^N m_i \right)^{1/N}$, тоді $d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N = dq_1 \dots dq_{3N}$. Відповідні оператори складових імпульсу будуть, як легко бачити, $p_\alpha = -ih\frac{\partial}{\partial q_\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, \dots, 3N$) і тоді гамільтоніан (32.3) можна записати у вигляді

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{\alpha=1}^{3N} p_\alpha^2 + U(q_1, q_2, \dots, q_{3N}),$$

що доводить твердження.

² Можна було би замість такої суми писати: $\sum'_{k < j} U_{kj}$.

визначає імовірність того, що координати k -ої частинки лежать в межах $x_k, x_k + dx_k, y_k, y_k + dy_k, z_k, z_k + dz_k$, при будь-яких положеннях усіх інших частинок.

При наявності спіну кожну частинку треба було би характеризувати не трьома, а чотирма координатами (додаткова спінова координата s_{z_k}) і розглядати систему як частинку не з $3N$, а з $4N$ степенями вільності. При цьому в гамільтоніані системи відповідно треба враховувати спінові взаємодії.

У повній аналогії з квантовою механікою одної частинки, з хвильового рівняння для системи частинок випливає рівняння непереривності у конфігураційному просторі. Записуючи гамільтоніан у вигляді

$$H = \sum_{k=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + U_k(x_k, y_k, z_k, t) \right\} + \sum_{k,j} \frac{1}{2} U_{kj}(x_k, \dots, z_j), \quad (32.6)$$

де індекс k при операторі Лапласа, вказує на диференціювання по координатах k -ої частинки, ми з хвильового рівняння одержуємо

$$ih \frac{\partial}{\partial t} (\bar{\psi} \psi) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} (\bar{\psi} \Delta_k \psi - \psi \Delta_k \bar{\psi}),$$

або

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \sum_{k=1}^N \operatorname{div}_k \vec{S}_k = 0, \quad (32.7)$$

де

$$W = |\psi|^2, \quad \vec{S}_k = \frac{i\hbar}{2m_k} \{ \psi \vec{\nabla}_k \bar{\psi} - \bar{\psi} \vec{\nabla}_k \psi \}. \quad (32.8)$$

Вектор \vec{S}_k має зміст густини струму імовірності, обумовленого рухом k -ої частинки при фіксованих координатах інших частинок. З рівняння непереривності (32.7) можна одержати рівняння непереривності у тривимірному просторі одної частинки. Проінтегруємо (32.7) по $d\tau^k$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int W(x_1, \dots, z_N, t) d\tau^k + \sum_{i=1}^N \int \operatorname{div}_i \vec{S}_i d\tau^k = 0.$$

Перший член дорівнює

$$\frac{\partial}{\partial t} \int W(x_1, \dots, z_N, t) d\tau^k = \frac{\partial}{\partial t} W(x_k, y_k, z_k, t),$$

а другий перепишемо так:

$$\sum_{i=1}^N \int \operatorname{div}_i \vec{S}_i d\tau^k = \int \operatorname{div}_k \vec{S}_k d\tau^k + \sum_{i \neq k} \int \operatorname{div}_i \vec{S}_i d\tau^k$$

і зауважимо, що в другому доданку, за визначенням $d\tau^k$, ми маємо можливість кожний з інтегралів перетворити на поверхневий і, оскільки ψ

дорівнює нулеві на безмежності відносно кожної змінної, замінити їх нулями. Тоді матимемо

$$\frac{\partial}{\partial t} W(x_k, y_k, z_k, t) + \int \operatorname{div}_k \vec{S}_k d\tau^k = 0,$$

або, в зв'язку з тим, що

$$\int \operatorname{div}_k \vec{S}_k d\tau^k = \operatorname{div}_k \int \vec{S}_k d\tau^k = \operatorname{div}_k \vec{s}_k,$$

де через \vec{s}_k позначено $\int \vec{S}_k d\tau^k$, одержимо остаточно

$$\frac{\partial}{\partial t} W(x_k, y_k, z_k, t) + \operatorname{div}_k \vec{s}_k(x_k, y_k, z_k, t) = 0. \quad (32.9)$$

Тут $\vec{s}_k(x_k, y_k, z_k, t)$ є густина струму імовірності, обумовлена рухом k -ої частинки при будь-якому положенні інших частинок.

У системі взаємодіючих частинок не існує хвильової функції для окремої частинки, фізичний зміст має лише хвильова функція всієї системи $\psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t)$ залежна від усіх координат усіх частинок, але знання цієї функції дозволяє визначати імовірності тих чи інших конфігурацій не тільки системи в цілому, але також і відповідних комплексів частинок. За загальними методами теорії представлень ми можемо визначити імовірність певного значення різних механічних величин та їх середні значення, як у випадку, коли оператори цих величин визначені на множині функцій, заданих у всьому конфігураційному просторі системи, так і тоді, коли вони діють на функції у відповідних підпросторах.

Повний імпульс та повний момент імпульсу системи

Ряд відомих теорем класичної механіки системи мають квантовомеханічні аналоги. Розглядом цих теорем ми зараз і займемося. Визначимо оператор повної кількості руху (імпульсу) системи

$$\vec{P} = \sum_{k=1}^N \vec{p}_k = -ih \sum_{k=1}^N \vec{\nabla}_k \quad (32.10)$$

і запишемо для нього квантові рівняння руху:

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \frac{i}{\hbar} (H\vec{P} - \vec{P}H) = [H, \vec{P}], \quad (32.11)$$

де H має вигляд (32.6). Оператор \vec{P} комутує з оператором кінетичної енергії системи, тому залишається обчислити лише таку дужку Пуассона:

$$[H, P_x] = [U, P_x] = \sum_{k=1}^N [U, p_{kx}] = - \sum_{k=1}^N [p_{kx}, U], \quad (32.12)$$

де через U позначено повну потенціальну енергію систем:

$$U = \sum_k U_k + \frac{1}{2} \sum_{k,j} U'_{kj}. \quad (32.13)$$

Звідси за формулою (§5) одержуємо

$$\sum_{k=1}^N [U, p_{kx}] = - \sum_{k=1}^N \frac{\partial U}{\partial x_k}$$

і, таким чином,

$$\frac{dP_x}{dt} = - \sum_{k=1}^N \frac{\partial U}{\partial x_k}, \quad (32.14)$$

де оператор $-\frac{\partial U}{\partial x_k}$ репрезентує x -компоненту сили, яка діє на k -ту частинку. Analogічні вирази ми одержимо для P_y та P_z , на підставі чого у векторній формі маємо

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = - \sum_{k=1}^N \vec{\nabla}_k U. \quad (32.15)$$

Підставляючи розгорнений вираз для U , ми можемо записати одержану формулу більш докладно. Зокрема, коли сили взаємодії є центральні так, що $U_{kj} = U_{kj}(r_{kj})$, ми одержимо, беручи до уваги рівність:

$$\vec{\nabla}_k U_{kj} = - \vec{\nabla}_j U_{kj},$$

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = - \sum_{k=1}^N \vec{\nabla}_k U_k(x_k, y_k, z_k, t), \quad (32.16)$$

а у відсутності зовнішніх сил матимемо

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = 0, \quad (32.17)$$

тобто умову того, що оператор повного імпульсу є інтегралом руху.

Розглянемо тепер повний момент імпульсу системи

$$\vec{m} = \sum_{k=1}^N \vec{m}_k, \quad (32.18)$$

де

$$\vec{m}_k = -ih[\vec{r}_k \times \vec{\nabla}_k] = [\vec{r}_k \times \vec{p}_k], \quad (32.19)$$

і дужку Пуассона

$$\begin{aligned} [H, m_x] &= \sum_{k=1}^N [H, y_k p_{kz} - z_k p_{ky}] = \sum_{k=1}^N \{ [H, y_k] p_{kz} + \\ &+ y_k [H, p_{kz}] - [H, z_k] p_{ky} + z_k [H, p_{ky}] \}. \end{aligned} \quad (32.20)$$

За формулами §5 ми маємо, що

$$[H, y_k] = \frac{\partial H}{\partial p_{ky}} = \frac{1}{m_k} p_{ky}, \quad [H, p_{kz}] = -\frac{\partial H}{\partial z_k} = -\frac{\partial U}{\partial z_k}$$

і т. д., і, на підставі цього,

$$[H, m_x] = \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} (p_{ky} p_{kz} - p_{kz} p_{ky}) - \sum_{k=1}^N \left(y_k \frac{\partial U}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial U}{\partial y_k} \right).$$

Перша сума в цьому виразі дорівнює нульові внаслідок комутативності операторів p_{ky} та p_{kz} , а друга визначає x -складову оператора вислідного моменту сил:

$$\sum_k [\vec{r}_k \times \vec{F}_k], \quad (32.21)$$

де \vec{F}_k — оператор сили, діючої на k -ту частинку. Таким чином, ми одержуємо результат

$$\frac{d}{dt} \vec{m} = \sum_{k=1}^N [\vec{r}_k \times \vec{F}_k]. \quad (32.22)$$

Для центральних сил взаємодії відповідний їм результатуючий момент обертається в нуль і теорема моментів може бути записана так:

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = - \sum_k [\vec{r}_k \times \vec{\nabla}_k U_k]. \quad (32.23)$$

У цьому випадку при відсутності зовнішніх сил маємо

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = 0 \quad (32.24)$$

і повний момент кількості руху системи буде інтегралом руху.

Одержані нами операторні співвідношення аналогічні відомим результатам класичної механіки системи.

Для частинок зі спіном оператор повного моменту імпульсу визначається так:

$$\vec{M} = \sum_{k=1}^N \vec{M}_k, \quad (32.25)$$

де

$$\vec{M}_k = \vec{m}_k + \vec{s}_k. \quad (32.26)$$

У відсутності сил, які діють на спіни, теорема про збереження повного моменту імпульсу доводиться аналогічно, бо тоді гамільтоніан системи комутує зі всіма операторами \vec{s}_k . У загальному випадку теорема теж має місце, але, строго кажучи, врахування спінових членів у взаємодії частинок лежить за межами механіки. Побудова гамільтоніана системи частинок з урахуванням спінових взаємодій може бути здійснена в наближенні, прийнятому нами в §29, при розгляді спін-орбітальної взаємодії¹.

Оскільки оператори m_{xx} , m_{ky} , m_{kz} , s_{kx} , s_{ky} , s_{kz} , що відповідають різним частинкам, комутують між собою, то можна одержати правила перестановки для повного моменту кількості руху системи:

$$\begin{aligned} M_x M_y - M_y M_x &= i \hbar M_z, \\ \vec{M}^2 M_x - M_x \vec{M}^2 &= 0, \\ \vec{M}^2 &= M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \end{aligned} \quad (32.27)$$

¹ Див. Я. И. Френкель, Волновая механика, ч. II, ОНТИ ГТТИ (1935), § 39.

і відповідні їм формулі для інших компонент, аналогічні до формул, знайдених раніше для одної частинки.

Рух центра ваги системи частинок

Розглянемо систему частинок, взаємодіючих за законом центральних сил у відсутності сил зовнішніх:

$$H = -\frac{h^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \Delta_k + \sum_{k,j}^N U_{kj}(r_j) \quad (32.28)$$

і переїдемо до нових координат, які дозволяють розрізнати рух центра ваги системи і відносні рухи частинок. Введемо координати Якобі:

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{m_1 x_1}{m_1} - x_2 & \eta_i &= \frac{m_1 y_1 + \dots + m_i y_i}{m_1 + \dots + m_i} - y_{i+1}, \\ \xi_2 &= \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} - x_3 & \eta_N &= Y, \\ &\vdots & & \\ \xi_i &= \frac{m_1 x_1 + \dots + m_i x_i}{m_1 + \dots + m_i} - x_{i+1} & \zeta_i &= \frac{m_1 z_1 + \dots + m_i z_i}{m_1 + \dots + m_i} - z_{i+1}, \\ &\vdots & & \\ \xi_N &= \frac{m_1 x_1 + \dots + m_N x_N}{m_1 + \dots + m_N} = X & \zeta_N &= Z. \end{aligned} \quad (32.29)$$

Для знаходження гамільтоніана в нових координатах виконаємо перехід, згідно з формулами перетворення:

$$\frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = \frac{m_k}{M^j}, \quad k \leq j; \quad \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = -1, \quad k = j+1; \quad \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = 0, \quad k > j+1, \quad (32.30)$$

де

$$M^j = \sum_{k=1}^j m_k.$$

На підставі цих формул одержимо

$$\sum_{k=1}^N \frac{\partial \psi}{\partial x_k} = \sum_{j=1}^N \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j} \sum_{k=1}^N \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = \sum_{j=1}^N \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j} \left\{ \sum_{k=1}^j \frac{m_k}{M^j} + \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{j+1}} \right\} = \frac{\partial \psi}{\partial \xi_N} = \frac{\partial \psi}{\partial X}. \quad (32.31)$$

Далі обчислимо

$$L\psi = \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} = \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \sum_{j_1=1}^N \sum_{j_2=1}^N \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{j_1} \partial \xi_{j_2}} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k}. \quad (32.32)$$

За (32.30), знаходимо

$$\begin{aligned}
 L\psi &= \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \left\{ \sum_{j_1=k}^N \sum_{j_2=k}^N \frac{m_k^2}{M^{j_1} M^{j_2}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{j_1} \partial \xi_{j_2}} - 2 \sum_{j=k}^N \frac{m_k}{M^j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{k-1}} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{k-1}^2} \right\} = \\
 &= \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \left\{ 2 \sum_{j_1>j_2=k}^N \frac{m_k^2}{M^{j_1} M^{j_2}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{j_1} \partial \xi_{j_2}} - 2 \sum_{j=k}^N \frac{m_k}{M^j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{k-1}} \right\} + \\
 &\quad + \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \left\{ \sum_{j=k}^N \frac{m_k^2}{M^{j_2}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{k-1}^2} \right\}.
 \end{aligned} \tag{32.33}$$

Останній член (32.33) перетворюється так:

$$\begin{aligned}
 \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \left\{ \sum_{j=k}^N \frac{m_k^2}{M^{j_2}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{k-1}^2} \right\} &= \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^j \frac{m_k}{M^{j_2}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \\
 &+ \sum_{k=1}^{N-1} \frac{1}{m_{k+1}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_k^2} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{M^j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{m_{j+1}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} = \\
 &= \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_N^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \left(\frac{1}{M^j} + \frac{1}{m_{j+1}} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2},
 \end{aligned} \tag{32.34}$$

де M — повна маса системи, у той час коли перша сума обертається в нуль, що можна перевірити, змінюючи так само порядок підсумування по k та j_1 і j_2 .

Отже,

$$L\psi = \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2}, \quad \frac{1}{\mu_j} = \frac{1}{M^j} + \frac{1}{m_{j+1}}. \tag{32.35}$$

Зауважимо що,

$$\sum_{k=1}^N \frac{\partial}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial \xi_N} = \frac{\partial}{\partial X}. \tag{32.36}$$

На підставі цих формул гамільтоніан системи може бути записаний в такій формі:

$$H = -\frac{h^2}{2M} \Delta - \sum_{j=1}^{N-1} \frac{h^2}{2\mu_j} \Delta_j + U(\xi_1 \dots \xi_{N-1}, \eta_1 \dots \eta_{N-1}, \zeta_1 \dots \zeta_{N-1}), \tag{32.37}$$

де оператор

$$-\frac{h^2}{2M} \Delta = -\frac{h^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \tag{32.38}$$

є оператором кінетичної енергії центра ваги системи частинок, а оператор

$$-\sum_{j=1}^{N-1} \frac{h^2}{2\mu_j} \Delta_j \tag{32.39}$$

відповідає кінетичній енергії відносного руху частинок всієї системи. Енергія взаємодії залежить лише від відносних координат, а не від координат центра ваги X, Y, Z , що легко перевірити. Перехід до будь-яких інших відносних координат не змінює частини, яка належить до центра ваги системи. Отже, взагалі ми можемо записати гамільтоніан системи у формі

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + H_r(q_1, q_2, \dots, q_{3N-3}), \quad (32.40)$$

де H_r — гамільтоніан відносного руху частинок, а q_j — відповідні відносні координати.

Далі, на підставі (32.36) та визначення повного імпульсу системи, маємо

$$P_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial X}, \quad P_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Y}, \quad P_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Z}. \quad (32.41)$$

Хвильове рівняння з гамільтоніаном (32.40) дозволяє розділити змінні, і розв'язок можна шукати у вигляді добутку:

$$\Psi = \varphi(X, Y, Z, t) \cdot \psi(q_1, \dots, q_{3N-3}, t). \quad (32.42)$$

Підстановка цього виразу в хвильове рівняння дає

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} \psi + i\hbar \varphi \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\psi \frac{\hbar^2}{2M} \Delta \varphi + \varphi H_r \psi, \quad (32.43)$$

звідки випливають рівняння:

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \varphi, \quad (32.44)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H_r \psi. \quad (32.45)$$

Рівняння (32.44) описує рух «вільної частинки» з масою $M = \sum_k m_k$; отже, центр ваги системи частинок у відсутності зовнішніх сил рухається як вільна частинка з масою, рівною масі всієї системи.

Теорема віріала

Припустимо, що зовнішні поля не залежать від часу. Тоді повна потенціальна енергія системи частинок має безпосередній зміст і ми: можемо сформулювати задачу на власні значення оператора енергії:

$$U = \sum_k U_k(\vec{r}_k) + \sum_{k < l} U_{kl}(\vec{r}_{kl}), \quad (32.46)$$

$$(H - E)\psi_E = 0, \quad (32.47)$$

де ψ власна функція, незалежна від часу. У випадку дискретного спектра власні функції ψ_E є ортогональними у конфігураційному просторі, що, як і у випадку одної частинки, випливає із самоспряженості оператора H .

Завдяки самоспряженості H , ми можемо, як і в квантовій, механіці одної частинки, замінити рівняння Шредінгера (32.47) варіаційним рівнянням

$$\delta \int \bar{\psi} H \psi \, d\tau = 0, \quad (32.48)$$

при додатковій умові нормування

$$\int \bar{\psi} \psi \, d\tau = 1, \quad (32.49)$$

де $d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N$.

Використаємо варіаційний принцип для загального доведення теореми віріала¹. Нехай $\psi(x_1, \dots, z_N)$ є власного функцією оператора H . Замінимо змінні за перетворенням «рівномірного розтягу», тобто розглянемо нову функцію

$$\psi' = c\psi(\lambda x_1, \dots, \lambda z_N), \quad (32.50)$$

у якій кожна координата помножається на параметр λ та введений нормуючий множник. Заміна змінних $x'_1 = \lambda x_1, \dots, z'_N = \lambda z_N$ дає в інтегралі нормування

$$\int \bar{\psi}' \psi' \, d\tau = \int \lambda^{-3N} \bar{\psi}' \psi' \, d\tau' = 1, \quad (32.51)$$

де $d\tau' = dx'_1 \dots dz'_N$, звідки одержуємо, беручи до уваги початкову умову нормування

$$\int \bar{\psi}(x_1, \dots, z_N) \psi(x_1, \dots, z_N) \, d\tau = \int \bar{\psi}(x'_1, \dots, z'_N) \psi(x'_1, \dots, z'_N) \, d\tau' = 1,$$

що

$$c = \lambda^{3N/2}. \quad (32.52)$$

Будемо тепер формально розглядати λ як варіаційний параметр і запишемо варіаційний принцип (32.48) за допомогою функції ψ' . Варіаційна задача виглядатиме так:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \overline{\overline{H'}} = 0, \quad \overline{\overline{H'}} = \int \bar{\psi}' H \psi' \, d\tau \quad (32.53)$$

і розв'язком цього рівняння, за умовою, є $\lambda = 1$.

Запишемо докладно $\overline{\overline{H'}}$, вводячи одночасно штриховані координати в усі вирази,

$$\overline{\overline{H'}} = \int \bar{\psi}(x'_1, \dots) \left\{ \lambda^2 \left(-\frac{h^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \Delta'_k \right) + U(\lambda^{-1} x'_1, \dots, \lambda^{-1} z'_N) \right\} \psi(x'_1, \dots) \, d\tau', \quad (32.54)$$

де

$$\Delta'_k = \frac{\partial^2}{\partial x'^2_k} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2_k} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2_k}.$$

¹ B. A. Фок, Zs. f. Phys., 63, 855 (1930).

Тоді рівняння (32.53) дає

$$\int \bar{\psi}(x'_1, \dots) \left\{ 2\lambda \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \Delta'_k \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{\lambda^2} \sum_{k=1}^N \left(x'_k \frac{\partial U}{\partial x'_k} + y'_k \frac{\partial U}{\partial y'_k} + z'_k \frac{\partial U}{\partial z'_k} \right) \right\} \psi(x'_1, \dots) d\tau' = 0. \quad (32.55)$$

Покладаючи в цій рівності $\lambda = 1$ та $x'_k = x_k, y'_k = y_k, z'_k = z_k$, одержуємо

$$2 \int \bar{\psi}(x_1, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \Delta_k \right] \psi(x_1, \dots) d\tau = \\ = \int \bar{\psi}(x_1, \dots) \left\{ \sum_{k=1}^N \left(x_k \frac{\partial U}{\partial x_k} + y_k \frac{\partial U}{\partial y_k} + z_k \frac{\partial U}{\partial z_k} \right) \right\} \psi(x_1, \dots) d\tau,$$

або коротше,

$$2\bar{T} = \overline{\overline{\sum_{k=1}^N \left(x_k \frac{\partial U}{\partial x_k} + y_k \frac{\partial U}{\partial y_k} + z_k \frac{\partial U}{\partial z_k} \right)}}, \quad (32.56)$$

де T — оператор кінетичної енергії системи частинок.

Ми одержали так звану теорему віріала, яка є квантовим аналогом класичної теореми віріала Клаузіуса¹.

Якщо потенціальна енергія є однорідною функцією координат n -го степеня, то вираз віріала спрощується:

$$\sum_{k=1}^N \left(x_k \frac{\partial U}{\partial x_k} + y_k \frac{\partial U}{\partial y_k} + z_k \frac{\partial U}{\partial z_k} \right) = nU. \quad (32.57)$$

Так, для системи заряджених частинок, що взаємодіють за законом Кулона у відсутності зовнішніх сил, $n = -1$ і ми маємо співвідношення

$$2\bar{T} = -\bar{U} \\ \bar{T} = -\bar{E}. \quad (32.58)$$

Виконання теореми віріала є лише необхідною, але не достатньою умовою того, щоб розглядувана функція ψ була точним розв'язком рівняння Шредінгера. Дійсно, розглянемо систему заряджених частинок і уявимо собі, що деяка функція $\varphi = \varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, хоч і не є точним розв'язком, але може бути обрана як пробна функція варіаційного методу і є нормованою. Розглянемо іншу пробну функцію:

$$\varphi_\lambda = \lambda^{3N/2} \varphi(\lambda \vec{r}_1, \dots, \lambda \vec{r}_N) \quad (32.59)$$

та нові координати: $\vec{r}'_i = \lambda \vec{r}_i$, $d\tau' = \lambda^{3N} d\tau$.

¹ Треба мати на увазі, що одержана теорема має місце для зв'язаних станів, для яких інтеграл нормування $\int |\psi|^2 d\tau$ є збіжним.

Оскільки кінетична енергія T є однорідна функція координат порядку $n = -2$, а потенціальна — U має порядок однорідності $n = -1$, одержимо

$$\begin{aligned}\overline{\overline{T(\lambda)}} &= \int \overline{\varphi_\lambda} T \varphi_\lambda d\tau = \lambda^2 \overline{\overline{T(1)}}, \\ \overline{\overline{U(\lambda)}} &= \int \overline{\varphi_\lambda} U \varphi_\lambda d\tau = \lambda \overline{\overline{U(1)}} \\ \overline{\overline{H(\lambda)}} &= \lambda^2 \overline{\overline{T(1)}} + \lambda \overline{\overline{U(1)}}.\end{aligned}\quad (32.60)$$

Варіаційне рівняння тепер дасть

$$\begin{aligned}\frac{\partial \overline{\overline{H(\lambda)}}}{\partial \lambda} &= 2\lambda \overline{\overline{T(1)}} + \overline{\overline{U(1)}} = 0, \\ \lambda &= -\frac{\overline{\overline{U(1)}}}{2\overline{\overline{T(1)}}},\end{aligned}\quad (32.61)$$

звідки одержується¹

$$E_{\min} = -\frac{\overline{\overline{U(1)}}^2}{4\overline{\overline{T(1)}}}. \quad (32.62)$$

Якщо покласти (32.62) у (32.60), то ми прийдемо до виразів

$$\overline{\overline{T(\lambda)}} = \overline{\overline{U(1)}}^2 / 4\overline{\overline{T(1)}}, \quad \overline{\overline{U(\lambda)}} = -\overline{\overline{U(1)}}^2 / 2\overline{\overline{T(1)}},$$

з яких випливає теорема віріала

$$\overline{\overline{T(\lambda)}} = -\frac{1}{2} \overline{\overline{U(\lambda)}} \quad (32.63)$$

при $\lambda \neq 1$.

Доведену особливість теореми віріала можна використати для того, щоб у варіаційному методі знаходження наближених розв'язків рівняння Шредінгера посилити наближення шляхом відповідного добору параметра «розтягу» λ^2 .

§ 33. Система тодожних частинок³

Системи, які складаються з одинакових частинок, цілком по-різному розглядаються механікою класичною і квантовою. У класичній механіці однакові частинки, наприклад електрони, можна було розрізнати за станами в

¹ E. A. Hileraas, Zs. Phys., **54**, 347 (1929), **65**, 209 (1930). Див. також W. Kohn, Phys. Rev., 71, 635 (1947).

² P. O. Lowdin., J. Molec. Spectrosc., 3, 46 (1959).

³ Проблема багатьох одинакових частинок в квантовій механіці була вперше розглянена Діраком (P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 112, 661 (1926)) та Гейзенбергом (W. Heisenberg, Zs. f. Phys. **40**, 50 (1926)).

певний «початковий» момент часу і далі, знаючи траєкторію кожної частинки, зберігати визначену в початковий момент «нумерацію». У квантовій механіці реалізується зовсім інше становище.

Якщо ми локалізували частинки в певний момент часу у відповідних областях простору і, розрізнивши в такий спосіб їх за станами, перенумеруємо їх, то через деякий час ця нумерація не матиме ніякого змісту. Явище розтікання хвильових пакетів приводить до того, що хвильові функції, які мали гострі максимуми в різних областях простору, з часом перекриються і всяке розрізнення стане неможливим.

Якщо частинки, наприклад, були розділені просторово потенціальним бар'єром, то наявність скінченної імовірності тунельного ефекту для всяко-го бар'єра скінченої висоти знову приведе до неможливості розрізнення однакових частинок.

Те, що мало місце в класичній механіці в зв'язку з принципіальною можливістю побудови траєкторії руху кожної частинки, не має місця в механіці квантовій. Разом з цим саме поняття траєкторії, в зв'язку із гейзенбергівськими співвідношеннями, втрачає зміст.

Оскільки єдина можливість розрізнення однакових частинок, які однаково себе поводять в однакових умовах, а саме: розрізнення за станами, у квантовій механіці втрачається, ми приходимо до принципіальної неможливості цього розрізнення. Саме такий зміст вкладається в квантовій механіці у поняття тотожності частинок.

Відповідний принцип тотожності частинок лежить в основі квантовомеханічного розгляду системи однакових частинок. Сформулюємо цей принцип:

Внаслідок тотожності частинок, що утворюють систему, стани системи, які відрізняються лише перестановкою частинок, є еквівалентними.

Перестановка частинок не приводить до зміни квантовомеханічної характеристики стану системи. Середні значення фізичних величин, визначених для системи, імовірності певних значень цих величин залишаються незмінними. Принцип тотожності однакових частинок формулює глибоку фізичну трактовку колективу однакових частинок, в якій фізичний зміст має, в точному розумінні, опис стану системи як цілого, а поняття про стан окремої частинки змісту не має.

Ферміони та бозони

Сформульований вище принцип тотожності частинок ми можемо кількісно записати в термінах хвильових функцій, які описують стани, та оператора Гамільтона, що характеризує розглядувану систему. Введемо лінійний оператор перестановки довільної пари частинок k та j (транспозиції) P_{kj} :

$$P_{kj}f(\dots q_k, \dots, q_j, \dots) = f(\dots q_j, \dots, q_k, \dots), \quad (33.1)$$

де f — довільна функція координат частинок (під q_k ми розуміємо сукупність координат k -ої частинки (x_k, y_k, z_k, s_{zk}) , а під $\int f dq_k$ в дальшому будемо розуміти інтегрування по всіх просторових координатах та суму по спіновій змінній k -ої частинки), та оператор P довільної перестановки серед розглядаючих N частинок, яка реалізується практично шляхом тої чи іншої кількості послідовних транспозицій. Оператор Гамільтона системи тотожних частинок є інваріантним відносно перетворень групи перестановок i , таким чином, комутує з оператором P^1 :

$$PH(q_1, \dots, q_N, t) = H(q_1, \dots, q_N, t)P. \quad (33.2)$$

¹ Див. додаток № 6; E. Wigner, Zs. f. Phys. **40**, 883 (1927).

Розглянемо хвильову функцію системи $\psi(q_1, \dots, q_N, t)$ і відповідне хвильове рівняння

$$ih\frac{\partial}{\partial t}\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = H\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t). \quad (33.3)$$

Застосуємо до обох боків цього рівняння оператор P_{kj} :

$$ih\frac{\partial}{\partial t}(P_{kj}\psi) = P_{kj}H\psi = H(P_{kj}\psi). \quad (33.4)$$

Отже, коли ψ є розв'язком хвильового рівняння, то $\psi' = P_{kj}\psi$ є теж розв'язком цього рівняння. Функції ψ та ψ' описують стани системи, які, за принципом тотожності, є еквівалентними, інакше кажучи, функції ψ та ψ' описують один і той самий стан. В такому разі, як відомо, функції ψ та ψ' можуть відрізнятися лише сталим множником, тобто

$$P_{kj}\psi = \lambda\psi, \quad (33.5)$$

де λ — стало число (фазовий множник). Одержане рівняння свідчить, що хвильові функції системи є одночасно власними функціями операторів транспозиції P_{kj} . Застосуємо до обох частин (33.5) ще раз оператор P_{kj} зліва

$$P_{kj}^2\psi = \lambda P_{kj}\psi, \quad (33.6)$$

або, оскільки за визначенням $P_{kj}^2 = 1$, маємо

$$\psi = \lambda^2\psi, \quad (33.7)$$

тобто

$$\lambda = \pm 1. \quad (33.8)$$

Таким чином, хвильові функції системи частинок поділяються на два класи. Функції, які відповідають $\lambda = 1$ і задовольняють умові

$$P_{kj}\psi_s = \psi_s \quad (33.9)$$

для будь-яких k та j — симетричні функції, а ті, які відповідають $\lambda = -1$ і задовольняють умові

$$P_{kj}\psi_a = -\psi_a \quad (33.10)$$

для будь-яких k та j — антисиметричні.

Цей поділ на два класи є абсолютноним у тому розумінні, що коли система в початковий момент часу описувалась функцією певного класу, то вона завжди описується функцією цього класу. Цей факт випливає безпосередньо з хвильового рівняння і властивостей гамільтоніана. Наприклад, нехай у початковий момент часу стан описується функцією ψ_s^0 . Функція у момент, близький до початкового, може бути записана так:

$$\psi^t = \psi_s^0 + \frac{\partial\psi_s^0}{\partial t}dt, \quad (33.11)$$

але $\frac{\partial\psi_s^0}{\partial t} = \frac{1}{ih}H\psi_s^0$, а функція $H\psi_s^0$ є симетричною, бо

$$P_{kj}(H\psi_s^0) = H(P_{kj}\psi_s^0) = H\psi_s^0 \quad (33.12)$$

і, таким чином, $P_{kj}\psi^t = \psi^t$, інакше кажучи, функція ψ^t є теж симетричною $\psi^t = \psi_s^t$.

Аналогічний результат збереження характеру симетрії ми одержимо і для випадку ψ_a^0 .

При заданому числі частинок N переходи зі станів одного класу до станів іншого класу неможливі і з точки зору теорії збурень. Відповідні матричні елементи переходу є тотожні нулі. Дійсно, оскільки потенціальна енергія збурення V є симетричною функцією, маємо

$$V_{as} = \int \bar{\psi}_a V \psi_s dq = \int P \bar{\psi}_a P V P \psi_s dq = - \int \bar{\psi}_a V \psi_s dq = -V_{as}, \quad (33.13)$$

тобто

$$V_{as} = 0.^1 \quad (33.14)$$

Дослід показує, що системи, які складаються з частинок, спін яких є цілим кратним h , описуються симетричними функціями ψ_s . Такі частинки ми будемо називати бозонами (частинки Бозе). Системи, які складаються з частинок, спін яких є півцілим кратним h , описуються антисиметричними функціями ψ_a . Такі частинки ми називатимемо ферміонами (частинки Фермі).

Отже, властивість системи описуватись симетричними або антисиметричними функціями залежить від природи частинок, що утворюють систему. Обрана термінологія зв'язана з тим, що для систем частинок, які описуються антисиметричними функціями, відповідна ідеальна система підкоряється статистиці Бозе—Ейнштейна², а для систем з антисиметричними хвильовими функціями відповідний, ідеальний газ підкоряється статистиці Фермі—Дірака³.

Питання про зв'язок спіну зі статистикою треба розглядати не тільки як сформульоване на базі експериментальних фактів, але й як теоретичне. Теоретична трактовка цього важливого питання стає можливою в рамках релятивістської квантової теорії полів, де фундаментальна теорема Паулі говорить, що хвильові поля, які описують частинки з цілим спіном, повинні квантуватись згідно із статистикою Бозе—Ейштейна, а хвильові поля, які описують частинки з півцілим спіном, — згідно з статистикою Фермі—Дірака⁴.

Більшість елементарних частинок — електрони, протони, нейтрони, нейтрино та μ -мезони є ферміонами, а π -мезони та квани світла — фотони є бозонами.

Статистика складних частинок, які є комплексами сильно взаємодіючих елементарних частинок, визначається парністю чи непарністю числа ферміонів, що входять до їх складу. Дійсно, перестановка двох одинакових складних частинок означає одночасну перестановку декількох пар тотожних елементарних частинок. Зміна знака функції може бути зв'язана лише з

¹ Особливий випадок ми маємо при зіткненнях з іншими частинками, коли відбувається перетворення одних частинок в інші, але тоді число частинок N не є сталим. (Такі процеси, коли відбуваються перетворення одних частинок в інші, можна розглядати тільки в теорії квантованих полів).

² S. N. Bose, Zs. f. Phys. **26**, 178 (1926); A. Einstein, Berl. Ber. st. 261 (1926).

³ E. Fermi, Zs. f. Phys. **36**, 902 (1926); P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 112, 661 (1926).

⁴ Див. В. Паули, Релятивістська теорія елементарних частиц, ІЛ, 1947, А. И. А хи-
езер, В. Б. Берестецкий, loc. cit., § 21.

перестановкою ферміонів. Наприклад, у системі ядер атома гелію, які слабо взаємодіють між собою, так що можна цю систему розглядати як квазідальній газ складних частинок, перестановка двох ядер означає перестановку двох пар протонів, двох пар нейтронів та декількох π -мезонів. Внаслідок того, що хвильова функція повинна бути антисиметричною відносно всіх протонів та всіх нейтронів та симетричною відносно π -мезонів, ми приходимо до висновку, що систему ядер гелію треба описувати симетричною функцією.

Той же результат випливає із зв'язку спіну зі статистикою, якщо говорити про «спін» складної частинки як про повний внутрішній момент кількості руху.

Ферміони та принцип Паулі

Системи ферміонів володіють особливою властивістю, до розгляду якої ми зараз перейдемо. Розглянемо антисиметричну функцію $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$, яка описує стан системи ферміонів. Поряд з цією функцією розглянемо сукупність функцій:

$$\psi_{f_1}(q_1), \psi_{f_2}(q_2), \dots, \psi_{f_N}(q_N), \quad (33.15)$$

де f_1, f_2, \dots, f_N означають повні набори величин, які визначають стаціонарний стан одного ферміона в тому ж самому зовнішньому полі, коли інших частинок немає¹. Для простоти ми вважаємо ці величини дискретними. Сукупність функцій $\psi_{f_1}(q_1)$, де f_1 перебігає всі можливі значення, утворює повну ортонормовану систему. Те саме стосується сукупностей $\psi_{f_2}(q_2)$ і відповідно інших.

Добутки, утворені з представників всіх цих сукупностей, вигляду:

$$\psi_{f_1}(q_1) \cdot \psi_{f_2}(q_2) \cdot \dots \cdot \psi_{f_N}(q_N) \quad (33.16)$$

є функціями, заданими в конфігураційному просторі (q_1, \dots, q_N) що утворюють, у свою чергу, повну систему функцій. Розкладемо хвильову функцію $\psi(q_1, \dots, q_N, t)$ за цією системою

$$\begin{aligned} \psi(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = & \sum_{f_1, f_2, \dots, f_k, \dots, f_j, \dots, f_N} c(f_1, f_2, \dots, f_k, \dots, f_j, \dots, f_N, t) \times \\ & \times \psi_{f_1}(q_1) \dots \psi_{f_k}(q_k) \dots \psi_{f_j}(q_j) \dots \psi_{f_N}(q_N), \end{aligned} \quad (33.17)$$

де коефіцієнти розкладу визначаються формулою

$$\begin{aligned} c(f_1, \dots, f_k, \dots, f_j, \dots, f_N, t) = & \int \psi(q_1, \dots, q_N, t) \bar{\psi}_{f_1}(q_1) \dots \\ & \dots \bar{\psi}_{f_k}(q_k) \dots \bar{\psi}_{f_j}(q_j) \dots \bar{\psi}_{f_N}(q_N) dq_1 \dots dq_N. \end{aligned} \quad (33.18)$$

¹ Повним набором величин, які визначають стан окремого ферміона у відсутності всіх інших частинок системи у випадку спіну, рівного $h/2$ (як для електрона), є сукупність чотирьох величин. Три з них належать до центра ваги, а четверта є спінова характеристика. Так, наприклад, крім набору x, y, z, s_z , для вільного електрона, це може бути сукупність величин p_x, p_y, p_z, s_p , де s_p — проекція спіну на напрямок імпульсу.

Далі, при інтегруванні по незалежних змінних ми будемо явно писати лише інтегали, маючи на увазі, що інтегрування ведеться по непереривних змінних x, y, z , а підсумування по дискретних змінних s_z . Такий запис ми вже вживали раніше.

Переставимо тепер k -у та j -у частинки; одержимо

$$\psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) = \sum_{f_1, \dots} c(f_1, \dots, f_j, \dots, f_k, \dots, f_N, t) \psi_{f_1}(q_1) \dots \dots \psi_{f_k}(q_j) \dots \psi_{f_j}(q_k) \dots \psi_{f_N}(q_N) \quad (33.19)$$

і відповідно,

$$c(f_1, \dots, f_j, \dots, f_k, \dots, f_N, t) = \int \psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) \bar{\psi}_{f_1}(q_1) \dots \dots \bar{\psi}_{f_k}(q_j) \dots \bar{\psi}_{f_j}(q_k) \dots \bar{\psi}_{f_N}(q_N) dq_1 \dots dq_N. \quad (33.20)$$

З антисиметрії хвильової функції

$$\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = -\psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) \quad (33.21)$$

випливає, що

$$c(f_1, \dots, f_k, \dots, f_j, \dots, f_N, t) = -c(f_1, \dots, f_j, \dots, f_k, \dots, f_N, t), \quad (33.22)$$

бо перестановка у добутку одночастинкових функцій не приводить до будь-яких змін, оскільки підсумування по f_1, f_2, \dots та інтегрування по dq_1, dq_2, \dots ідуть, відповідно, по одній і тій самій області значень. Це ясно також з безпосереднього змісту коефіцієнтів розкладу $c(f_1, \dots)$ як хвильової функції в f -представленні. Із фізичного змісту коефіцієнтів розкладу ми знаємо, що імовірність знайти при одночасному вимірюванні в момент t на всіх частинках повних наборів величин f певні значення, відповідно f_1 — для першої частинки, f_2 — для другої і т. д., визначається квадратом модуля відповідного коефіцієнта:

$$|c(f_1, f_2, \dots, f_N, t)|^2.$$

При $f_k = f_j$ ми з (33.22) одержуємо, що відповідний коефіцієнт, а значить і його квадрат модуля, дорівнює нулеві. Наведений розгляд є вірним для будь-якої пари ферміонів з розглянутою системою, і ми приходимо до твердження: *В системі тотожних ферміонів імовірність знайти при вимірюванні набору величин, який визначає стан у відповідній задачі одного тіла, однакові результати хоч для одної пари частинок дорівнює нулеві.*

Цей важливий результат випливає з антисиметрії хвильової функції системи ферміонів і має назву принципу Паулі, у зв'язку з тим, що він був вперше сформульований Паулі як постулат, необхідний для пояснення експериментального матеріалу, і, передусім, періодичної системи елементів¹.

Хвильові функції систем бозонів і ферміонів

Функції стаціонарних станів систем частинок є, як завжди, спільними розв'язками хвильового рівняння та рівняння Шредінгера

$$(H - E)\psi(q_1, \dots, q_N) = 0$$

¹ W. Pauli, Zs. f. Phys., 31, 765 (1925).

Загальне квантовомеханічне формулювання принципу Паулі було вперше подане в цитованих на початку цього параграфа роботах Дірака та Гейзенберга.

і мають вигляд

$$\psi(q_1, \dots, q_N, t) = \psi(q_1, \dots, q_N) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}.$$

Будемо далі розглядати не належні від часу функції $\psi(q_1, \dots, q_N)$.

Для представлення функцій певної симетрії, тобто симетричних або антисиметричних, можна користуватись вужчою системою, ніж система (33.16) всіх добутків всіх одночастинкових функцій.

Розглянемо спочатку випадок системи бозонів. Побудуємо систему так званих симетризованих добутків:

$$\varphi_{f_1, \dots, f_N}(q_1, \dots, q_N) = \sum_P P \psi_{f_1}(q_1) \psi_{f_2}(q_2) \dots \psi_{f_N}(q_N), \quad (33.23)$$

де підсумовування йде по всіх різних перестановках P з урахуванням також і «одиничної».

На відміну від системи (33.16), ця система функцій не буде повною у загальному функціональному просторі, але вона буде повною у вужчому розумінні — у просторі симетричних функцій. Це означає, що довільну симетричну функцію $\psi(q_1, \dots, q_N)$ можна розкласти в ряд за системою симетризованих добутків (33.23). Дійсно, запишемо ще раз розклад (33.17) для симетричної функції $\psi(q_1, \dots, q_N)$:

$$\psi(q_1, \dots, q_N) = \sum_{f_1, \dots, f_N} c(f_1, \dots, f_N) \psi_{f_1}(q_1) \dots \psi_{f_N}(q_N) \quad (33.24)$$

і застосуємо до обох боків цієї рівності оператор P та візьмемо суму по всіх P . Одержано

$$\sum_P P \psi(q_1, \dots, q_N) = \sum_{f_1, \dots, f_N} c(f_1, \dots, f_N) \varphi_{f_1, \dots, f_N}(q_1, \dots, q_N). \quad (33.25)$$

Але з симетричності $\psi(q_1, \dots, q_N)$ випливає, що

$$P \psi(q_1, \dots, q_N) = \psi(q_1, \dots, q_N),$$

і тому (33.25) переписується так:

$$\psi(q_1, \dots, q_N) = \sum_{f_1, \dots, f_N} \frac{c(f_1, \dots, f_N)}{\sum_P 1} \varphi_{f_1, \dots, f_N}(q_1, \dots, q_N), \quad (33.26)$$

де через символ $\sum_P 1$ позначене число, яке дорівнює кількості членів в сумі, що стоїть у правій частині (33.23). Отже, довільна симетрична функція розкладається в ряд за системою симетризованих добутків $\varphi_{f_1, \dots, f_N}$.

Перейдемо тепер до розгляду системи ферміонів. Введемо так звані антисиметризованиі добутки

$$\chi_{f_1, \dots, f_N}(q_1, \dots, q_N) = \sum_P (-1)^P P \psi_{f_1}(q_1) \psi_{f_2}(q_2) \dots \psi_{f_N}(q_N), \quad (33.27)$$

де регулятор знака $(-1)^P$ дорівнює $+1$, коли дана перестановка P утворюється парним числом транспозицій, та -1 , коли вона відповідає непарному

їх числу. Права частина (33.27) є не чим іншим, як розгорненим записом детермінанта

$$\chi_{f_1, \dots, f_N}(q_1, \dots, q_N) = \begin{vmatrix} \psi_{f_1}(q_1) & \psi_{f_1}(q_2) & \dots & \psi_{f_1}(q_N) \\ \psi_{f_2}(q_1) & \psi_{f_2}(q_2) & \dots & \psi_{f_2}(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{f_N}(q_1) & \psi_{f_N}(q_2) & \dots & \psi_{f_N}(q_N) \end{vmatrix}, \quad (33.28)$$

у зв'язку з чим ясно, що коли принаймні дві з одночастинкових функцій співпадають, відповідний антисиметризований добуток дорівнює нулеві, і ми можемо розглядати завжди системи індексів f_1, f_2, \dots, f_N . У яких немає жодної однакової пари. Антисиметрія функції χ_{f_1, \dots, f_N} є очевидною, бо перестановка двох частинок означатиме перестановку двох стовпців детермінанта, що веде до зміни знака.

Система антисиметризованих добутків володіє повнотою у просторі одних лише антисиметричних функцій, що легко показати в такий же спосіб, як це було зроблено для випадку бозонів¹. Перш ніж записувати відповідні розклади, зауважимо, що не всі добутки χ_{f_1, \dots, f_N} будуть лінійно незалежними, бо довільна перестановка серед індексів системи f_1, \dots, f_N їм приводить до множення функції на ± 1 . Щоб мати справу лише з лінійно незалежними χ_{f_1, \dots, f_N} , ми запровадимо певний порядок слідування значень f_i . А саме, для побудови розкладів ми обмежимося тією підсистемою системи (33.27), для якої $f_1 < f_2 < \dots < f_N$. Цього досить, бо які б не були f'_1, f'_2, \dots, f'_N , ми зможемо так їх представити, щоб в одержаній системі f_1, \dots, f_N було $f_1 < f_2 < \dots < f_N$. Отже, для довільної антисиметричної функції ми можемо записати розклад

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sum_{f_1 < f_2 < \dots < f_N} a(f_1 \dots f_N) \chi_{f_1, \dots, f_N}(q_1, \dots, q_N). \quad (33.29)$$

Уявимо собі, що ми маємо систему ферміонів (наприклад, електронів), які дуже слабо взаємодіють між собою, так що взаємодію можна розглядати як мале збурення. Тоді в нульовому наближенні, нехтуючи взаємодією, ми можемо одночастинкові функції ψ_{f_1}, \dots розглядати як функції, що описують стани окремих ферміонів. У цьому наближенні ненормована функція стаціонарного стану системи ферміонів дорівнюватиме функції $\chi_{f_1, \dots, f_N}(q_1, \dots, q_N)$, визначений формулою (33.27) або (33.28). Цей результат є важливим для наближеного розв'язування рівняння Шредігера і визначення енергетичного спектра системи частинок.

Функції системи нульового наближення $\chi_{f_1, \dots, f_N}(q_1, \dots, q_N)$ у випадку ферміонів і $\varphi_{f_1, \dots, f_N}(q_1, \dots, q_N)$ для бозонів враховують виродження, зв'язане з тотожністю частинок, яке називають обмінним виродженням.

¹ Тут треба використати умову антисиметричності ψ у формі

$$P\psi = (-1)^P \psi.$$

§ 34. Метод вторинного квантування¹. Представлення вторинного квантування для хвильових функцій

Розглянемо окрім випадки статистики Бозе та Фермі. Починаючи з розгляду бозонів, відзначимо, що нумерація за допомогою індексів f_1, \dots, f_N у (33.23) не є доцільною, бо довільна перестановка цих індексів не змінює функції $\varphi_{f_1, \dots, f_N}$ і, таким чином, немає однозначності у визначені функції через систему індексів f_1, \dots, f_N . Для встановлення однозначної відповідності введемо нову систему чисел \dots, n_f, \dots , які показують, скільки разів «одночастинковий» стан f зустрічається серед сукупності f_1, \dots, f_N . Нові нумеруючі індекси будемо називати числами заповнення. Таким чином,

$$\varphi_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N) = \varphi_{f_1, \dots, f_N}(q_1, \dots, q_N) = \sum_P P \psi_{f_1}(q_1) \dots \psi_{f_N}(q_N), \quad (34.1)$$

де числа заповнення n_f можуть приймати значення 0, 1, 2, ... Якщо функція ψ_f не зустрічається серед набору функцій $\psi_{f_1}, \dots, \psi_{f_N}$, то $n_f = 0$, коли вона зустрічається один раз, $n_f = 1$, коли вона зустрічається два рази, $n_f = 2$ і т. д., причому

$$\sum_f n_f = N. \quad (34.2)$$

У зв'язку з ортогональністю «одночастинкових» функцій ψ_f , функції (34.1) теж будуть ортогональними, хоч вони не є нормованими. Розглянемо інтеграл нормування:

$$\int \bar{\varphi}_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N) \varphi_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N) dq_1 \dots dq_N. \quad (34.3)$$

Оскільки

$$\int \bar{\psi}_{f'_1}(q_1) \dots \bar{\psi}_{f'_N}(q_N) \psi_{f_1}(q_1) \dots \psi_{f_N}(q_N) dq_1 \dots dq_N = \delta_{f_1 f'_1} \dots \delta_{f_N f'_N},$$

то інтеграл від добутку

$$\{P \bar{\psi}_{f_1}(q_1) \dots \bar{\psi}_{f_N}(q_N)\} \{P' \psi_{f_1}(q_1) \dots \psi_{f_N}(q_N)\}$$

дорівнює 1, коли $P = P'$, і дорівнює нулеві при $P \neq P'$. Внаслідок цього інтеграл нормування дорівнює числу членів у сумі (34.1), тобто числу перестановок з N елементів по групах $\dots f \dots$ з n_f елементами в кожній групі

$$N! / \prod_f (n_f!) \quad (34.4)$$

і нормована система функцій запишеться так:

$$\psi_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N) = \left[\prod_f (n_f!) / N! \right]^{1/2} \varphi_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N). \quad (34.5)$$

¹ Виклад ведеться за схемою, поданою М. М. Боголюбовим. Див. М. М. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, вид. «Радянська школа» (1949).

Представлення довільної симетричної функції за допомогою цієї ортонормованої та повної в просторі симетричних функцій системи:

$$\psi(q_1, \dots, q_N) = \sum_{\dots n_f \dots} c(\dots n_f \dots) \psi_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N). \quad (34.6)$$

називається представленням вторинного квантування. Функція $c(\dots n_f \dots)$ системи чисел заповнення, у згоді із загальною теорією, називається хвильовою функцією у представленні вторинного квантування.

Запровадимо тепер нумерацію за допомогою чисел заповнення для випадку системи ферміонів. В антисиметризованому добутку χ_{f_1, \dots, f_N} $f_1 < f_2 < \dots < f_N$, у зв'язку з чим числа заповнення n_f можуть приймати лише два значення: $n_f = 0$, або $n_f = 1$, при виконанні умови (34.2). У цьому разі кожній можливій системі чисел заповнення відповідає одна і лише одна функція з системи χ_{f_1, \dots, f_N} . При новій нумерації будемо писати:

$$\chi_{f_1, \dots, f_N}(q_1, \dots, q_N) = \chi_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N). \quad (34.7)$$

З огляду на ортонормованість «індивідуальних» функцій ψ_f маємо, що функції $\chi_{\dots n_f \dots}$ з різними наборами $\dots n_f \dots$ ортогональні, а інтеграл нормування дорівнює

$$\int \bar{\chi}_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N) \chi_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N) dq_1 \dots dq_N = N! \quad (34.8)$$

Таким чином, система функцій

$$\psi_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \chi_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N) \quad (34.9)$$

буде ортонормованою та повною у просторі антисиметричних функцій. Представлення вторинного квантування ми одержимо, розкладаючи хвильову функцію, подану у q -представленні за системою (34.9):

$$\psi(q_1, \dots, q_N) = \sum_{\dots n_f \dots} a(\dots n_f \dots) \psi_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N). \quad (34.10)$$

Функція $a(\dots n_f \dots)$ є хвильовою функцією у представленні вторинного квантування для системи ферміонів.

Оператори динамічних величин у представленні вторинного квантування

Для побудови оператора U у представленні вторинного квантування треба обчислити матричні елементи вигляду

$$\{U\}_{\dots n_f \dots; \dots n'_f \dots} = \int \bar{\Psi}_{\dots n_f \dots} U \Psi_{\dots n'_f \dots} dq_1 \dots dq_N. \quad (34.11)$$

Якщо обмежитись розглядом операторів, які можна представити через суми s -кратних величин, то обчислення відповідних матричних елементів може бути здійснене. Розглянемо сукупність матриць, елементи яких

$$a_{f_1, f'_1}; \quad a_{f_1, f_2, f'_1, f'_2}; \quad \dots \quad a_{f_1 \dots f_s, f'_1 \dots f'_s} \quad (34.12)$$

є операторами, що діють на хвильові функції вторинного квантування. Визначимо ці матриці такими рівняннями:

$$\begin{aligned} \{a_{f_1, f'_1}\}_{...n_f...;...n'_f...} &= \int \bar{\psi}_{f_1}(q'_1) \psi_{f'_1}(q_1) \bar{\Psi}_{...n_f...}(q_1 \dots q_N) \times \\ &\quad \times \Psi_{...n'_f...}(q'_1, q_2 \dots q_N) dq'_1 dq_1 \dots dq_N, \\ \{a_{f_1 \dots f_s, f'_1 \dots f'_s}\}_{...n_f...;...n'_f...} &= \int \bar{\psi}_{f_1}(q'_1) \dots \bar{\psi}_{f_s}(q'_s) \psi_{f'_1}(q_1) \dots \psi_{f'_s}(q_s) \times \quad (34.13) \\ &\quad \times \bar{\Psi}_{...n_f...}(q_1, \dots, q_s, q_{s+1}, \dots, q_N) \Psi_{...n'_f...}(q'_1, \dots, q'_s, q'_{s+1}, \dots, q'_N) \times \\ &\quad \times dq'_1 \dots dq'_s dq_1 \dots dq_N. \end{aligned}$$

За допомогою цих матриць побудуємо тепер представлення вторинного квантування для величин адитивного, бінарного і т. д. типу. Розглянемо адитивну величину

$$U = \sum_{1 \leq r \leq N} A(r), \quad (34.14)$$

тоді

$$\{U\}_{...n_f...;...n'_f...} = \sum_{1 \leq r \leq N} \int \bar{\Psi}_{...n_f...} A(r) \Psi_{...n'_f...} dq_1 \dots dq_N;$$

оскільки всі члени цієї суми однакові, маємо

$$\{U\}_{...n_f...;...n'_f...} = N \int \bar{\Psi}_{...n_f...} A(1) \Psi_{...n'_f...} dq_1 \dots dq_N. \quad (34.15)$$

Розглянемо тепер звичайне матричне f -представлення оператора $A(1)$:

$$A(f_1, f'_1) = \int \bar{\psi}_{f_1}(q_1) A(1) \psi_{f'_1}(q_1) dq_1,$$

далі,

$$\begin{aligned} A(1) \Psi_{...n'_f...} &= A(1) \left[\sum_{f'_1} \left(\int \bar{\psi}_{f'_1}(q'_1) \Psi_{...n'_f...}(q'_1, q_2 \dots q_N) dq'_1 \right) \psi'_{f_1}(q_1) \right] = \\ &= \sum_{f_1, f'_1} A(f_1, f'_1) \psi_{f_1}(q_1) \int \bar{\psi}_{f'_1}(q'_1) \Psi_{...n'_f...}(q'_1, q_2 \dots q_N) dq'_1, \quad (34.16) \end{aligned}$$

звідки

$$\begin{aligned} \{U\}_{...n_f...;...n'_f...} &= N \sum_{f_1, f'_1} A(f_1, f'_1) \int \bar{\Psi}_{...n_f...}(q_1, q_2, \dots q_N) \psi_{f_1}(q_1) \bar{\psi}_{f'_1}(q'_1) \times \\ &\quad \times \Psi_{...n'_f...}(q'_1, q_2, \dots q_N) dq'_1 dq_1, \dots dq_N, \end{aligned}$$

або

$$\{U\}_{...n_f...;...n'_f...} = N \sum_{f_1, f'_1} A(f_1, f'_1) \{a_{f'_1, f_1}\}_{...n_f...;...n'_f...}. \quad (34.17)$$

Тобто у вторинному квантуванні адитивна динамічна величина визначається виразом

$$U = N \sum_{f_1, f'_1} A(f_1, f'_1) a_{f'_1, f_1}. \quad (34.18)$$

Цілком аналогічно для бінарних, або в загальному s -кратних величин одержимо відповідно:

$$\sum_{1 \leq r_1 < r_2 \leq N} A(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \sum_{f_1, f_2, f'_1, f'_2} A(f_1, f_2, f'_1, f'_2) a_{f'_1, f'_2, f_1, f_2}. \quad (34.19)$$

де

$$A(f_1, f_2, f'_1, f'_2) = \int \bar{\psi}_{f_1}(1) \psi_{f_2}(2) A(1, 2) \psi_{f'_1}(1) \psi_{f'_2}(2) dq_1 dq_2 \quad (34.20)$$

і

$$\begin{aligned} & \sum_{1 \leq r_1 < r_2 < \dots < r_s \leq N} A(r_1, \dots, r_s) = \\ & = \frac{N(N-1)\dots(N-s+1)}{s!} \sum_{f_1 \dots f_s; f'_1 \dots f'_s} A(f_1 \dots f_s; f'_1 \dots f'_s) a_{f'_1 \dots f'_s, f_1 \dots f_s}. \end{aligned} \quad (34.21)$$

де

$$A(f_1 \dots f_s; f'_1 \dots f'_s) = \int \bar{\psi}_{f_1}(1) \dots \bar{\psi}_{f_s}(s) A(1, \dots s) \psi_{f'_1}(1) \dots \psi_{f'_s}(s) dq_1 \dots dq_s. \quad (34.22)$$

Знайдемо зв'язки між елементами операторних матрицьвищих порядків і елементами матриць нижчих порядків. Наприклад, розглянемо добуток двох довільних адитивних величин:

$$\sum_{1 \leq r_1 \leq N} A(r_1) \sum_{1 \leq r_2 \leq N} B(r_2) = \sum_{\substack{1 \leq r_1 \leq N \\ 1 \leq r_2 \leq N}} A(r_1) B(r_2) = \sum_{1 \leq r_1 \leq N} A(r_1) B(r_1) + \sum_{\substack{1 \leq r_1 \leq N \\ 1 \leq r_2 \leq N \\ r_1 \neq r_2}} A(r_1) B(r_2).$$

Отже, добуток двох адитивних величин дорівнює сумі адитивної та бінарної величин:

$$\sum_{1 \leq r_1 \leq N} A(r_1) \sum_{1 \leq r_2 \leq N} B(r_2) = \sum_{1 \leq r_1 \leq N} A(r_1) B(r_1) + \sum_{1 \leq r_1 < r_2 \leq N} \{A(r_1) B(r_2) + A(r_2) B(r_1)\}. \quad (34.23)$$

Перейдемо в цій тотожності до представлення вторинного квантування:

$$\begin{aligned} & N^2 \sum_{f_1, f'_1} A(f_1, f'_1) a_{f'_1, f_1} \sum_{f_2, f'_2} B(f_2, f'_2) a_{f'_2, f_2} = N \sum_{f_1, f'_1} \{A(1) B(1)\}_{f_1 f'_1} a_{f'_1 f_1} + \\ & + \frac{N(N-1)}{2} \sum_{f_1, f_2, f'_1, f'_2} \{A(f_1, f'_1) B(f_2, f'_2) + A(f_2, f'_2) B(f_1, f'_1)\} a_{f'_1 f'_2 f_1 f_2}. \end{aligned} \quad (34.24)$$

Але

$$\{A(1)B(1)\}_{f_1, f'_1} = \sum_{f_2} A(f_1, f_2)B(f_2, f'_1)$$

та

$$\begin{aligned} \sum_{f_1, f_2, f'_1, f'_2} A(f_2, f'_2)B(f_1, f'_1)a_{f'_1, f'_2, f_1, f_2} &= \sum_{f_1, f_2, f'_1, f'_2} A(f_1, f'_1)B(f_2, f'_2)a_{f'_2, f'_1, f_2, f_1} = \\ &= \sum_{f_1, f_2, f'_1, f'_2} A(f_1, f'_1)B(f_2, f'_2)a_{f'_1, f'_2, f_1, f_2}, \end{aligned}$$

бо з означення операцій $a_{f_1, f_2; f'_1, f'_2}$ випливає їх симетрія

$$a_{p(f_1 \dots f_s); p(f'_1 \dots f'_s)} = a_{f_1 \dots f_s; f'_1 \dots f'_s} \quad (34.25)$$

для довільної перестановки P . В зв'язку з цим

$$\begin{aligned} N^2 \sum_{\substack{f_1, f_2, \\ f'_1, f'_2}} A(f_1, f'_1)B(f_2, f'_2)a_{f'_1, f_1}a_{f'_2, f_2} &= N \sum_{f_1, f_2, f'_1} A(f_1, f_2)B(f_2, f'_1)a_{f'_1, f_1} + \\ &+ N(N-1) \sum_{\substack{f_1, f_2, \\ f'_1, f'_2}} A(f_1, f'_1)B(f_2, f'_2)a_{f'_1, f'_2, f_1, f_2}, \end{aligned}$$

або, використовуючи символ Кронекера, маємо¹

$$\sum_{f_1, f_2, f'_1} A(f_1, f_2)B(f_2, f'_1)a_{f'_1, f_1} = \sum_{\substack{f_1, f_2, \\ f'_1, f'_2}} A(f_1, f'_1)B(f_2, f'_2)\delta(f'_1 - f_2)a_{f'_2, f_1}, \quad (34.26)$$

а тому

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{f_1, f_2, \\ f'_1, f'_2}} A(f_1, f'_1)B(f_2, f'_2)\{N(N-1)a_{f'_1 f'_2 f_1 f_2} - N^2 a_{f'_1 f_1}a_{f'_2 f_2} + \\ + N\delta(f'_1 - f_2)a_{f'_2 f_1}\} = 0. \end{aligned} \quad (34.27)$$

Звідси через довільність величин $A(f_1, f'_1)$ та $B(f_2, f'_2)$ одержуємо шуканий зв'язок

$$N(N-1)a_{f'_1 f'_2 f_1 f_2} = N^2 a_{f'_1 f_1}a_{f'_2 f_2} - N\delta(f'_1 - f_2)a_{f'_2 f_1}. \quad (34.28)$$

В аналогічний спосіб можна встановити рекурентні співвідношення для матриць вищого порядку.

Для побудови представлення треба знати «унарну» матрицю $a_{f'_1 f_1}$, ін вираз треба будувати окремо для випадків Бозе- й Фермі-систем.

¹Символ Кронекера ми часто будемо записувати як « δ -функцію» дискретного аргументу $\delta_{ff'} = \delta(f - f')$.

Випадок Бозе-системи

Розглянемо знову основне співвідношення

$$\{a_{f,f'}\}_{...n_f...;...n'_f...} = \int \bar{\psi}_f(q'_1)\psi_{f'}(q_1)\bar{\Psi}_{...n_f...}(q_1, q_2, \dots, q_N)\Psi_{...n'_f...}(q'_1, q_2, \dots, q_N) dq'_1 dq_1 \dots dq_N,$$

де, згідно з (34.5),

$$\Psi_{...n_f...}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sqrt{\frac{\prod_f (n_f!)^g}{N!}} \varphi_{...n_f...}(q_1, \dots, q_N),$$

$$\varphi_{...n_f...}(q_1, \dots, q_N) = \sum_P P \psi_{f_1}(q_1) \dots \psi_{f_N}(q_N).$$

Розкладемо $\varphi_{...n_f...}$ як функцію q_1 в ряд по функціях $\psi_g(q_1)$. Зауважимо, що $\psi_{...n_f...}$ як функція q_1 є лінійною комбінацією функцій $\psi_{f_1}(q_1), \psi_{f_2}(q_1), \dots, \psi_{f_N}(q_1)$, так, що коли для деякого g нема серед цих функцій відповідного $\psi_g(n_g = 0)$, то коефіцієнт при $\psi_g(q_1)$ дорівнює нулеві. Візьмемо тепер таке g , для якого $n_g \geq 1$, тоді коефіцієнт при $\psi_g(q_1)$ буде рівний симетризованому за (q_2, \dots, q_N) добутку $\psi_{\bar{f}_2}(q_2) \dots \psi_{\bar{f}_N}(q_N)$, де $(\bar{f}_2, \dots, \bar{f}_N)$ одержується з системи індексів, (f_1, \dots, f_N) вилученням одного індексу, рівного g . Такий коефіцієнт будемо позначати

$$\varphi_{...n_f^g...}(q_2, \dots, q_N). \quad (34.29)$$

Покладемо далі за означенням, що коли хоч одне n_f від'ємне, то $\varphi_{...n_f...} = 0$.
Тоді

$$\varphi_{...n_f...}(q_1, \dots, q_N) = \sum_g \psi_g(q_1) \varphi_{...n_f^g...}(q_2, \dots, q_N), \quad (34.30)$$

звідки

$$\Psi_{...n_f...}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sum_g \sqrt{\frac{n_g \prod_f (n_f^g!)^g}{N(N-1)!}} \psi_g(q_1) \varphi_{...n_f^g...}(q_2, \dots, q_N),$$

але

$$\sqrt{\frac{\prod_f (n_f^g!)^g}{N(N-1)!}} \varphi_{...n_f^g...}(q_2, \dots, q_N) = \Psi_{...n_f^g...}(q_2, \dots, q_N),$$

отже, остаточно

$$\Psi_{...n'_f...}(q'_1, q_2, \dots, q_N) = \sum_g \left(\frac{n'_g}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \psi_g(q'_1) \Psi_{...n_f^g...}(q_2, \dots, q_N). \quad (34.31)$$

$$\bar{\Psi}_{...n_f...}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sum_g \left(\frac{n_g}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \bar{\psi}_g(q_1) \Psi_{...n_f^g...}(q_2, \dots, q_N). \quad (34.32)$$

Підставляючи ці розклади в основну формулу для $\{a_{ff'}\}_{...n_f...,n'_f...}$, одержимо

$$N\{a_{ff'}\}_{...n_f...,n'_f...} = \sum_{g,g'}(n_g \cdot n'_g)^{\frac{1}{2}} \int \bar{\psi}_f(q'_1) \psi_g(q'_1) dq'_1 \int \psi_{f'}(q_1) \times \\ \times \bar{\psi}_{g'}(q_1) dq_1 \int \bar{\Psi}_{...n_f^{g'}...}(q_2, \dots, q_N) \Psi_{...n_f'^g...}(q_2, \dots, q_N) dq_2 \dots dq_N. \quad (34.33)$$

Звідси, в зв'язку з ортонормованістю $\psi_g(q_1)$ та $\psi_{...n_f...}(q_2, \dots, q_N)$ у відповідних просторах, одержимо

$$N\{a_{ff'}\}_{...n_f...,n'_f...} = \sum_{g,g'}(n_g \cdot n'_g)^{\frac{1}{2}} \delta(f - g) \delta(f' - g') \prod_{f''} \{\delta(n_{f''} - \delta(f'' - g') - \\ - n'_{f''} + \delta(f'' - g))\}, \quad (34.34)$$

або

$$N\{a_{ff'}\}_{...n_f...,n'_f...} = (n_{f'} \cdot n'_f)^{\frac{1}{2}} \prod_{f''} \{\delta(n_{f''} - \delta(f'' - f') - n'_{f''} + \delta(f'' - f))\}. \quad (34.35)$$

Отже, при $f = f'$ матимемо

$$N\{a_{ff}\}_{...n_f...,n'_f...} = n_f \prod_{f''} \{\delta(n_{f''} - n'_{f''})\} = n_f(I)_{...n_f...,n'_f...}, \quad (34.36)$$

або, в операторній формі,

$$Na_{ff} = n_f. \quad (34.37)$$

Для $f \neq f'$ маємо

$$N\{a_{ff'}\}_{...n_f...,n'_f...} = (n_{f'} \cdot n'_f)^{\frac{1}{2}} \delta(n_f - n'_f + 1) \delta(n_{f'} - n'_{f'} - 1) \prod_{\substack{f'' \\ f'' \neq f, f'}} \delta(n_{f''} - \\ - n'_{f''}) = \sqrt{n_{f'}} \sqrt{1 + n_f} \delta(n_f - n'_f + 1) \delta(n_{f'} - n'_{f'} - 1) \prod_{\substack{f'' \\ f'' \neq f, f'}} \delta(n_{f''} - n'_{f''}). \quad (34.38)$$

Введемо тепер за допомогою матричного представлення оператори b_f :

$$\{b_f\}_{...n_f...,n'_f...} = \sqrt{1 + n_f} \delta(n_f - n'_f + 1) \prod_{\substack{f'' \\ f'' \neq f}} \delta(n_{f''} - n'_{f''}), \quad (34.39)$$

$$\{b_f^+\}_{...n_f...,n'_f...} = \{b_f\}_{...n_f...,n_f...} = \sqrt{n_f} \delta(n_f - n'_f - 1) \prod_{\substack{f'' \\ f'' \neq f}} \delta(n_{f''} - n'_{f''}). \quad (34.40)$$

Як бачимо, оператори b_f та b_f^+ можна також визначити так: вони діють на змінні n_f і переводять деяку функцію цих змінних в іншу за рецентом

$$b_f F(n_f) = \sqrt{1 + n_f} F(1 + n_f), \quad (34.41)$$

$$b_f^+ F(n_f) = \sqrt{n_f} F(n_f - 1). \quad (34.42)$$

Підсумовуючи, бачимо, що завжди

$$Na_{ff} = b_f^+ b_f. \quad (34.43)$$

Оператори b_f — так звані Бозе-амплітуди. Оскільки при $f \neq f'$ оператори b_f та $b_{f'}$ діють на різні аргументи, вони повинні комутувати. При $f = f'$ комутація тривіальна, отже,

$$b_f b_{f'} - b_{f'} b_f = 0,$$

аналогічно,

$$b_f^+ b_{f'}^+ - b_{f'}^+ b_f^+ = 0.$$

Далі, при $f \neq f'$ маемо

$$b_f^+ b_{f'} - b_{f'} b_f^+ = 0,$$

з другого боку,

$$b_f^+ b_f F(n_f) = n_f F(n_f),$$

$$b_f b_f^+ F(n_f) = (n_f + 1) F(n_f),$$

або

$$b_f^+ b_f = n_f, \quad b_f b_f^+ = n_f + 1.$$

Таким чином, ми одержуємо переставні співвідношення

$$b_{f'} b_f^+ - b_f^+ b_{f'} = \delta(f - f'), \quad (34.44)$$

які виражають загальні правила комутації для Бозе-операторів.

Встановимо тепер вираз для «бінарної» матриці:

$$\begin{aligned} N(N-1)a_{f'_1, f'_2, f_1, f_2} &= b_{f_1}^+ b_{f_1} b_{f_2}^+ b_{f_2} - \delta(f'_1 - f_2)b_{f_1}^+ b_{f_2} = \\ &= b_{f_1}^+ \{b_{f'_1} b_{f_2}^+ - \delta(f'_1 - f_2)\} b_{f'_2}, \end{aligned} \quad (34.45)$$

що на основі правила комутації дає

$$N(N-1)a_{f'_1, f'_2, f_1, f_2} = b_{f_1}^+ b_{f_2}^+ b_{f'_2} b_{f'_1}. \quad (34.46)$$

Отже, для адитивної величини матимемо

$$\sum_{1 \leqslant r \leqslant N} A(r) = \sum_{f, f'} A(f, f') b_f^+ b_f, \quad (34.47)$$

а для бінарної

$$\sum_{1 \leqslant r_1 < r_2 \leqslant N} A(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \sum_{f_1, f_2; f'_1, f'_2} A(f_1, f_2; f'_1, f'_2) b_{f_1}^+ b_{f_2}^+ b_{f'_2} b_{f'_1}. \quad (34.48)$$

Якщо ввести так звану квантовану хвильову функцію — оператор, що діє на хвильові функції вторинного квантування:

$$\psi(q) = \sum_f b_f \psi_f(q), \quad \psi^+(q) = \sum_f b_f^+ \bar{\psi}_f(q), \quad (34.49)$$

то легко знайти

$$\sum_r A(r) = \int \psi^+(q_1) A(1) \psi(q_1) dq_1, \quad (34.50)$$

$$\sum_{r_1 < r_2} A(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \int \psi^+(q_1) \psi^+(q_2) A(1, 2) \psi(q_2) \psi(q_1) dq_1 dq_2. \quad (34.51)$$

Коли ми розглядаємо динамічну систему, в якій енергія взаємодії може бути представлена як сума парних взаємодій, то гамільтоніан системи буде сумаю адитивної та бінарної частин:

$$H = \sum_{1 \leq r \leq N} H(r) + \sum_{1 \leq r_1 < r_2 \leq N} U(r_1, r_2). \quad (34.52)$$

і хвильове рівняння у представленні вторинного квантування матиме вигляд

$$ih \frac{\partial C}{\partial t} = HC, \quad (34.53)$$

де

$$H = \sum_{f, f'} L(f, f') b_f^+ b_{f'} + \frac{1}{2} \sum_{f_1, f_2; f'_1, f'_2} F(f_1, f_2; f'_1, f'_2) b_{f_1}^+ b_{f_2}^+ b_{f'_2} b_{f'_1}, \quad (34.54)$$

$$L(f, f') = \int \bar{\psi}_f(q_1) H(1) \psi_{f'}(q_1) dq_1, \quad (34.55)$$

$$F(f_1, f_2, f'_1, f'_2) = \int \bar{\psi}_{f_1}(q_1) \bar{\psi}_{f_2}(q_2) U(1, 2) \psi_{f'_2}(q_2) \psi_{f'_1}(q_1) dq_1 dq_2, \quad (34.56)$$

або, за допомогою квантованої функції,

$$H = \int \bar{\psi}^+(q_1) H(1) \psi(q_1) dq_1 + \frac{1}{2} \int \psi^+(q_1) \psi^+(q_2) U(1, 2) \psi(q_2) \psi(q_1) dq_1 dq_2. \quad (34.57)$$

Співвідношення комутації для квантованої функції

$$\psi(q) = \sum_f b_f \psi_f(q)$$

легко знайти, використовуючи відомі правила комутації для операторів b (34.44). Ми одержимо¹

$$\psi^+(q) \psi(q') - \psi(q') \psi^+(q) = -\delta(q - q'), \quad (34.58)$$

де $\delta(q - q')$ є делтта-функція від непереривних змінних, помножена на символ Кронекера для дискретної (спінової) змінної²:

$$\delta(q - q') = \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z') \delta_{s_z s'_z}. \quad (34.59)$$

¹ Використовуючи представлення δ -функції Дірака

$$\delta(q - q') = \sum_f \bar{\psi}_f(q) \psi_f(q').$$

² Якщо символ Кронекера записувати формально як делтта-функцію дискретного аргумента

$$\delta_{kk'} = \delta(k - k'),$$

то формула (34.58) має цілком поправний вигляд.

Використовуючи гейзенбергівське представлення, ми повинні розглядати квантовану хвильову функцію як оператор, залежний від часу згідно із законом

$$ih\frac{\partial\psi}{\partial t} = \psi H - H\psi. \quad (34.60)$$

Отже, у цьому представленні

$$\begin{aligned}\psi(q, t) &= e^{\frac{i}{\hbar}Ht}\psi(q, 0)e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}, \\ \psi^+(q, t) &= e^{\frac{i}{\hbar}Ht}\psi^+(q, 0)e^{-\frac{i}{\hbar}Ht},\end{aligned} \quad (34.61)$$

звідки випливає, що для будь-якого моменту часу t оператори $\psi(q, t)$ задовільняють тим самим умовам комутації (34.59), що і початкові $\psi(q, 0) = \psi(q)$.

Розглянемо, нарешті, безспінові частинки і покажемо, що вираз $\psi^+(\vec{q}, t)\psi(\vec{q}, t)d\vec{q}$ визначає число частинок, які в момент t перебувають в елементі об'єму $d\vec{q}$ коло точки \vec{q} . Число частинок в об'ємі τ є адитивною величиною

$$N_\tau = \sum_{i=1}^N \int \delta(\vec{q} - \vec{q}_i) d\vec{q}, \quad (34.62)$$

а тому у представленні вторинного квантування¹

$$N_\tau = \int \psi^+(\vec{q}_1) \left(\int_\tau \delta(\vec{q} - \vec{q}_1) d\vec{q} \right) \psi(\vec{q}_1) d\vec{q}_1 = \int_\tau \psi^+(\vec{q}) \psi(\vec{q}) d\vec{q}$$

і для моменту t

$$N_\tau(t) = \int_\tau \psi^+(\vec{q}, t)\psi(\vec{q}, t) d\vec{q}. \quad (34.63)$$

Отже, точне число частинок в елементі $d\vec{q}$ дорівнює

$$N_{d\vec{q}}(t) = \psi^+(\vec{q}, t)\psi(\vec{q}, t) d\vec{q}. \quad (34.64)$$

Нехай тепер $\psi(\vec{q}, t)$ буде звичайною хвильовою функцією одної частинки. Якщо ця функція нормована так, що

$$\int \bar{\psi}(\vec{q}, t)\psi(\vec{q}, t) d\vec{q} = N, \quad (34.65)$$

то вираз

$$\bar{\psi}(\vec{q}, t)\psi(\vec{q}, t) d\vec{q} \quad (34.66)$$

дає середню кількість частинок в об'ємі $d\vec{q}$ в момент t . Таким чином, з середнього значення (34.66) можна одержати точне, коли замінити звичайну хвильову функцію на квантовану, значення якої є операторами, що діють на функцію вторинного квантування $C(\dots n_f \dots)$. Цей перехід зв'язаний ніби з ще одним квантуванням. Назва методу вторинного квантування пов'язана з цією аналогією.

¹Повна розробка методу вторинного квантування належить В. А. Фоку, причому ним же розроблена форма методу, придатна і у випадку непереривної сукупності індивідуальних станів. В. А. Фок, Zs. f. Phys., 75, 622 (1932); Sow. Phys., 6, 425 (1934). Див. В. А. Фок, Роботи по квантової теорії поля, Ізд. Ленінградського університета (1957).

Випадок Фермі-системи

Розглянемо знову основне рівняння

$$\begin{aligned} & \{a_{f_1, f'_1}\}_{\dots n_f \dots; \dots n'_f \dots} = \\ & = \int \bar{\psi}_{f_1}(q'_1) \psi_{f'_1}(q_1) \bar{\Psi}_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N) \Psi_{\dots n'_f \dots}(q'_1, q_2, \dots, q_N) dq'_1 dq_1 dq_2 \dots dq_N, \end{aligned} \quad (34.67)$$

де тепер

$$\Psi_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \chi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N), \quad (34.68)$$

$$\chi_{\dots n_f \dots} = \begin{vmatrix} \psi_{f_1}(q_1) & \dots & \psi_{f_1}(q_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_{f_N}(q_1) & \dots & \psi_{f_N}(q_N) \end{vmatrix}, \quad (34.69)$$

f_1, f_2, \dots, f_N є сукупністю значень f , для яких $n_f = 1$, розташованою за обраним порядком. Для кожної можливої системи чисел заповнення ($n_f = 0, 1; \sum_f n_f = N$) існує саме N таких значень f . Розкладемо детермінант (34.69) за його першою колонкою

$$\chi_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N) = \sum_{r=1}^N (-1)^{r-1} \psi_{f_r}(q_1) \Phi_r(q_2, \dots, q_N), \quad (34.70)$$

де через Φ_r позначено відповідний мінор, що дорівнює

$$\Phi_r(q_2, \dots, q_N) = \chi_{\dots \bar{n}_f \dots}(q_2, \dots, q_N) = \sqrt{(N-1)!} \Psi_{\dots \bar{n}_f \dots}(q_2, \dots, q_N), \quad (34.71)$$

де

$$\bar{n}_f = n_f - \delta_{ff_r}. \quad (34.72)$$

Візьмемо до уваги, що

$$r-1 = \sum_{f < f_r} n_f \quad (34.73)$$

та що суму (34.70) можна поширити на всі значення $r = g$, якщо тільки перед цим помножити кожний член на n_g . Тоді одержимо:

$$\Psi_{\dots n_f \dots}(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_g (-1)^{\sum_{f < g} n_f} n_g \psi_g(q_1) \Psi_{\dots \beta_g n_f \dots}(q_2, \dots, q_N), \quad (34.74)$$

де

$$\beta_g n_f = n_f - \delta_{fg}.$$

Підстановка цих виразів у (34.67) дає

$$\begin{aligned} & N\{a_{f_1, f'_1}\}_{...n_f...;...n'_f...} = \\ & = \sum_{g,g'} (-1)^{\sum_{f < g} n_f} (-1)^{\sum_{f < g'} n'_f} n_g n'_{g'} \int \bar{\psi}_{f_1}(q'_1) \psi_{g'}(q'_1) dq'_1 \int \psi_{f'_1}(q_1) \times \\ & \times \bar{\psi}_g(q_1) dq_1 \int \bar{\Psi}_{...,\beta_g n_f...}(q_2, \dots, q_N) \Psi_{...,\beta_{g'} n'_f...}(q_2, \dots, q_N) dq_2 \dots dq_N. \end{aligned} \quad (34.75)$$

Через ортонормованість функцій $\psi_f(q)$ та $\Psi_{...n_f...}(q_2 \dots q_n)$ у відповідних проторах маємо¹

$$\begin{aligned} & N\{a_{f_1, f'_1}\}_{...n_f...;...n'_f...} = \\ & = \sum_{g,g'} (-1)^{\sum_{f < g} n_f} (-1)^{\sum_{f < g'} n'_f} n_g n'_{g'} \delta_{f'_1 g} \delta_{f_1 g'} \prod_f \delta_{\beta_g n_f, \beta_{g'} n'_f} = \\ & = (-1)^{\sum_{f < f'_1} n_f} (-1)^{\sum_{f < f_1} n'_f} \left[\prod_f \delta(n_f - n'_f - \delta_{ff'_1} + \delta_{ff_1}) \right] n_{f'_1} n'_{f_1}. \end{aligned} \quad (34.76)$$

Цей вираз відмінний від нуля лише коли

$$n'_f = n_f + \delta_{ff_1} - \delta_{ff'_1}, \quad (34.77)$$

звідки маємо

$$n'_{f_1} = 1 + n_{f_1} - \delta_{f_1 f'_1},$$

$$\sum_{f < f_1} n'_f = \sum_{f < f_1} (n_f - \delta_{ff'_1}). \quad (34.78)$$

Далі, оскільки числа заповнення набирають лише значення 0, 1, ми можемо покласти завжди

$$n'_{f_1} = \delta(1 - n_{f'_1}), \quad n'_{f_1} = \delta(1 - n'_{f_1}) = \delta(n_{f_1} - \delta_{f_1 f'_1}) \quad (34.79)$$

і одержимо

$$\begin{aligned} & N\{a_{f_1, f'_1}\}_{...n_f...;...n'_f...} = (-1)^{\sum_{f < f_1} n_f} \delta(1 - n_{f'_1}) (-1)^{\sum_{f < f_1} (n_f - \delta_{ff'_1})} \delta(n_{f_1} - \delta_{f_1 f'_1}) \times \\ & \times \prod_f \delta(n_f - n'_f - \delta_{ff'_1} + \delta_{ff_1}). \end{aligned} \quad (34.80)$$

¹ В правій частині для зручності ми записали складний символ Кронекера як «δ-функцію» дискретного аргумента:

$$\delta_{n'_f} n_f + \delta_{ff_1} - \delta_{ff'_1} = \delta(n_f - n'_f - \delta_{ff'_1} + \delta_{ff_1})$$

і далі будемо використовувати це позначення.

Результат дії оператора $Na_{f_1 f'_1}$ на функцію $C(...n_f...)$ ми можемо, на підставі знайдених формул, записати так:

$$Na_{f_1 f'_1} C(...n_f...) = (-1)^{\sum_{f < f_1} n_f} \delta(1 - n_{f'_1}) (-1)^{\sum_{f < f_1} (n_f - \delta_{ff'_1})} \delta(n_{f_1} - \delta_{ff'_1}) \times \\ \times C(..., n_f + \delta_{ff_1} - \delta_{ff'_1}, ...). \quad (34.81)$$

Отже, дія цього оператора може бути представлена як результат таких послідовних операцій: по-перше, заміни аргументів n_f в хвильовій функції на $n_f + \delta_{ff_1}$ та множення одержаної функції на $(-1)^{\sum_{f < f_1} n_f} \delta(n_{f_1})$, далі, заміни аргумента n_f в одержаному виразі на $n_f - \delta_{ff'_1}$ та множення на $(-1)^{\sum_{f < f'_1} n_f} \delta(1 - n_{f'_1})$.

Введемо тепер оператори β_f та β_f^+ , згідно з таким означенням:

$$\begin{aligned} \beta_f F(n_f) &= \delta(n_f) F(n_f + 1), \\ \beta_f^+ F(n_f) &= \delta(1 - n_f) F(n_f - 1). \end{aligned} \quad (34.82)$$

За допомогою цих операторів зразу одержимо

$$Na_{f_1 f'_1} = (-1)^{\sum_{f < f'_1} n_f} \beta_{f'_1}^+ (-1)^{\sum_{f < f_1} n_f} \beta_{f_1}. \quad (34.83)$$

Запровадимо нарешті нові оператори – так звані Фермі-амплітуди:

$$\begin{aligned} a_f &= (-1)^{\sum_{g < f} n_g} \beta_f = \beta_f (-1)^{\sum_{g < f} n_g}, \\ a_f^+ &= \beta_f^+ (-1)^{\sum_{g < f} n_g} = (-1)^{\sum_{g < f} n_g} \beta_f^+. \end{aligned} \quad (34.84)$$

Через ці оператори (34.83) запишеться у вигляді

$$Na_{f_1 f'_1} = a_{f'_1}^+ a_{f_1}, \quad (34.85)$$

аналогічному до виразу (34.43) випадку Бозе-систем.

Для встановлення правил перестановки Ферму-амплітуд a їх встановлюють спочатку для операторів β . Легко бачити, що

$$\beta_f \beta_{f'} - \beta_{f'} \beta_f = 0, \quad \beta_f^+ \beta_f^+ - \beta_f^+ \beta_{f'}^+ = 0, \quad \beta_f^+ \beta_{f'} - \beta_{f'} \beta_f^+ = 0,$$

коли $f \neq f'$, бо в цьому разі β_f та $\beta_{f'}$ діють на різні аргументи функції. Далі, на підставі (34.82) безпосереднім обчисленням одержується:

$$\beta_f^+ \beta_f = n_f, \quad \beta_f \beta_f^+ = 1 - n_f, \quad \beta_f \beta_f = 0, \quad \beta_f^+ \beta_f^+ = 0.$$

Тепер, знаючи ці спiввiдношення та користуючись (34.84), легко обчислити перестановки для операторів a_f . В результаті простих обчислень ми одержимо правило комутації Фермі-амплітуд:

$$\begin{aligned} a_f a_{f'} + a_{f'} a_f &= 0, \quad a_{f'}^+ a_f^+ + a_f^+ a_{f'}^+ = 0, \\ a_f^+ a_{f'} + a_{f'} a_f^+ &= \delta_{ff'}, \end{aligned} \quad (34.86)$$

причому

$$a_f^+ a_f = n_f \quad (34.87)$$

Заміна операторів a_f за канонічним перетворенням за допомогою довільного унітарного оператора, у згоді із загальною теорією, не змінює правил комутації.

Так само, як і у випадку Бозе-системи, ми можемо тепер знайти за загальною формулою (34.28) вираз оператора $a_{f_1 f_2, f_1 f_2}$, у зв'язку із знайденими правилами перестановки амплітуд Фермі. Одержано

$$N(N-1)a_{f'_1, f'_2, f_1, f_2} = a_{f_1}^+ a_{f_2}^+ a_{f'_2} a_{f'_1}. \quad (34.88)$$

Можна знайти відповідні формули представлення вторинного квантування для адитивних, бінарних і т. д. динамічних величин. Відміна від знайдених для Бозе-систем формул буде в тому, що замість Бозе-амплітуд b_f фігуруватимуть Фермі-амплітуди a_f .

Аналогічні формули записуються і для виразів з квантовою функцією

$$\psi(q) = \sum_f a_f \psi_f(q), \quad (34.89)$$

але в цьому разі співвідношення комутації теж будуть інші, ніж у випадку Бозе-системи, а саме:

$$\begin{aligned} \psi(q)\psi(q') + \psi(q')\psi(q) &= 0, \\ \psi^+(q)\psi^+(q') + \psi^+(q')\psi^+(q) &= 0, \\ \psi^+(q)\psi(q') + \psi(q')\psi^+(q) &= \delta(q - q'). \end{aligned} \quad (34.90)$$

Метод вторинного квантування знаходить широке застосування в теорії систем взаємодіючих частинок, у квантовій статистиці та квантовій теорії полів. Деякі застосування ми розглянемо далі.

§ 35. Метод статистичних операторів

Метод квантовомеханічної системи, стан якої описується певною хвильовою функцією ψ , статистичний постулат квантової механіки формулює фізичний зміст об'єктивного опису стану системи за допомогою цієї хвильової функції.

Знання хвильової функції дає можливість динамічних величин. Зі змісту такого статистичного передбачення результатів вимірювання випливає, що ці передбачення теорії перевіряються при великій кількості незалежних повторень одного і того ж вимірювання над системою, яка перебуває при кожному вимірі у даному стані ψ . Як завжди, у теорії імовірностей такий процес можна уявити собі як вимірювання розглядуваної величини на сукупності у границі нескінченного числа N незалежних, невзаємодіючих «екземплярів» даної системи, кожний з них перебуває в одному і тому ж стані ψ . Така сукупність звється чистим ансамблем квантової механіки. Як нам відомо, середнє значення величини L для чистого ансамблю з хвильовою функцією ψ дорівнює

$$\bar{\bar{L}} = \int \bar{\psi} L \psi d\tau,$$

де L – оператор відповідної величини.

Розглянемо тепер систему, яка є частиною більшої системи. Припустимо, що хвильова функція всієї великої системи існує і дорівнює $\psi(y, x)$, де через y позначено сукупність координат, які належать лише до підсистеми, а через x всі інші координати. Функція $\psi(y, x)$ відноситься до всієї системи і відповідає наявності взаємодії між розглядуваною підсистемою та другою частиною системи так, що $\psi(y, x)$ не розпадається на добуток функцій, залежних окрім x та y . Внаслідок цього, у згоді із загальними положеннями квантової механіки системи частинок, підсистема не володіє своєю окремою хвильовою функцією.

Нехай оператор L діє лише на координати y , репрезентуючи величину, яка належить лише до підсистеми. У стані системи $\psi(y, x)$ середнє значення L буде дорівнювати

$$\bar{\bar{L}} = \int \bar{\psi}(y, x) L \psi(y, x) dy dx. \quad (35.1)$$

Запровадимо функцію

$$\rho(y', y) = \int \bar{\psi}(y', x) \psi(y, x) dx, \quad (35.2)$$

яку називають матрицею густини підсистеми¹ або координатним представленням статистичного оператора ρ . З визначення випливає:

$$\bar{\rho}(y, y') = \rho(y', y), \quad (35.3)$$

$$\rho(y, y) = \int |\psi(y, x)|^2 dx. \quad (35.4)$$

Отже, матриця статистичного оператора – «ермітова», а її діагональні елементи (35.4) дають розподіл імовірностей для координат підсистеми. За допомогою матриці густини одержуємо замість (35.1)

$$\bar{\bar{L}} = \int [L\rho(y', y)]_{y'=y} dy, \quad (35.5)$$

де L діє у функції $\rho(y', y)$ лише на змінні y , а після дії оператора L покладається $y' = y$.

Таким чином, стан підсистеми, яка не володіє хвильовою функцією, може бути описаний за допомогою матриці густини. Для переходу від координатного до іншого представлення проведемо такі міркування². Припустимо тимчасово, що підсистема має хвильову функцію ψ . Розкладемо ψ за деякою повною системою функцій $\psi_n(y)$:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (35.6)$$

¹Матриця густини була запроваджена Л. Ландау (Zs. f. Phys. 45 (1927)) і незалежно Нейманом (Gött. Nachr., s. 245 (1927)). Див. також J. v. Neumann. Math. Grundlagen der Quantenmech., loc. cit.

²Див. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, ГИТТЛ (1951), §5.

та обчислимо середнє значення L :

$$\bar{\bar{L}} = \sum_{n,m} \bar{c}_n c_m (n|L|m), \quad (n|L|m) = \int \bar{\psi}_n L \psi_m dy. \quad (35.7)$$

Оскільки в дійсності підсистема не володіє своєю хвильовою функцією, то перехід до реального випадку можна розглядати як перехід в величин $c_n c_m$ до величин ρ_{mn} , які не зводяться до добутку яких-небудь величин, що утворюють одновимірну послідовність, і записати замість (35.5)

$$\bar{\bar{L}} = \sum_{m,n} \rho_{mn} (n|L|m). \quad (35.8)$$

Величини ρ_{mn} є матричними елементами матриці густини в новому представленні. Переходячи до операторного запису через статистичний оператор ρ , ми можемо (35.8) записати в такому вигляді¹:

$$\bar{\bar{L}} = \sum_n (\rho L)_{nn} = Sp(\rho L). \quad (35.8a)$$

Стани системи, які описуються матрицею густини, мають назву «змішаних станів» на відміну від «чистих станів», обговорених раніше.

Трактування усереднення (35.8a) не є таким простим і вимагає обережності. Дійсно, одержане усереднення містить у собі усереднення двох типів. Передусім воно містить звичайне для квантової механіки чистих станів усереднення, зв'язане зі статистичним змістом самої хвильової функції ψ (коли вона існує), а по-друге, у (35.8a) міститься усереднення в дусі загальних уявлень статистичної фізики. Це друге усереднення відбиває факт, що розглянута підсистема не є замкненою з точки зору взаємодії з іншими квантовомеханічними системами (з другою частиною великої системи або з «екземплярами» розгляданої підсистеми).

Справа виглядає так, ніби «чистий» ідеальний ансамбль невзаємодіючих «екземплярів», який відповідає існуванню хвильової функції розглянутої системи, замінюється на реальний ансамбль взаємодіючих «екземплярів».

В загальному, строго кажучи, два усереднення, про які йде мова, не можуть бути відділені одне від одного, і не можна тлумачити зображення стану за допомогою статистичного оператора як відповідне до того, що система може перебувати в різних станах ψ_1, ψ_2, \dots з різними імовірностями W_1, W_2, \dots , а друге усереднення є усереднення за цими імовірностями².

Викладене положення до деякої міри подібне до того, що має місце в статистиці Гіббса при розгляді макроскопічної системи. Розгляд системи в цілому за Гіббсом має зміст тоді, коли взаємодія між «екземплярами» системи є настільки малою, що їх можна розглядати як квазізамкнені і формулювати болтцманівський підхід для системи, яка складається зі слабовзаємодіючих макроскопічних підсистем.

Отже, формальний розгляд «змішаного ансамблю» як ідеального ансамблю з невзаємодіючих «екземплярів» розглядуваної динамічної системи, у якому окремі «екземпляри» можуть перебувати в різних «станах» з

¹ Як завжди, тут символ $Sp(A)$ означає слід матриці A .

² Більш докладно ми це питання розберемо в останньому розділі в зв'язку із загальними методологічними питаннями квантової механіки.

хвильовими функціями ψ_1, ψ_2, \dots , або, інакше кажучи, відокремлення другого усереднення як усереднення по імовірностях W_1, W_2, \dots різних «станів» ψ_1, ψ_2, \dots , у яких «може перебувати» система, відповідає умові «слабкої» взаємодії розглядуваної системи з іншими системами.

Саме таке положення характерне для проблем квантової статистики. В цьому і лише в цьому розумінні ми можемо ввести змішані ансамблі, для яких

$$\bar{L} = \sum_k W_k \left(\int \bar{\psi}_k L \psi_k dq \right), \quad \sum_k W_k = 1, \quad (35.9)$$

де імовірності «станів» W_k виступають як не залежні від квантовомеханічної теорії. Змішаний ансамбль і відповідна статистика квантових систем можуть бути описані у термінах статистичного оператора.

Оператор проекції та статистичний оператор ¹

Введемо оператор P_φ , що проектує хвильові функції на функцію φ :

$$P_\varphi \psi = \varphi, \quad (35.10)$$

де константа c визначається з умови ортогональності φ до $\psi - P_\varphi \psi$:

$$\int \bar{\varphi}(\psi - P_\varphi \psi) dq = 0, \quad (35.11)$$

звідки

$$c = \int \bar{\varphi} \psi dq,$$

коли функція φ є нормованою.

Розглянемо тепер змішаний ансамбль, що характеризується системою можливих станів ψ_k та відповідними імовірностями W_k , і побудуємо оператор

$$\rho = \sum_k W_k P_{\psi_k}. \quad (35.12)$$

Цей оператор ми і будемо далі називати статистичним оператором.

Використаємо матричне представлення, для чого оберемо повну систему величин, які належать до нашої системи, і позначимо можливий спектр її через x . У обраному x -представленні маємо

$$\sum_{x'} (P_\varphi)_{xx'} \psi(x') = (P_\varphi \psi)_x = \left(\int \bar{\varphi} \psi dq \right) \varphi(x). \quad (35.13)$$

За означенням,

$$\int \bar{\varphi} \psi dq = \sum_{x'} \bar{\varphi}(x') \psi(x'), \quad (35.14)$$

і ми одержуємо з (35.13)

$$\sum_{x'} \{(P_\varphi)_{xx'} - \bar{\varphi}(x') \varphi(x)\} \psi(x') = 0, \quad (35.15)$$

¹Див. J. v. Neumann, loc. cit., розділ IV, М. М. Богоявлов, Лекції з квантової статистики, «Радянська школа» (1949), §1.

звідки, через довільність $\psi(x')$, маємо, що x -представлення оператора проекції дається матрицею

$$(P_\varphi)_{xx'} = \varphi(x)\bar{\varphi}(x'). \quad (35.16)$$

Отже, x -представлення для статистичного оператора є

$$(\rho)_{xx'} = \rho(x, x') = \sum_k W_k \psi_k(x) \bar{\psi}_k(x'). \quad (35.17)$$

Знаючи, що слід (шпур) оператора є сумою діагональних елементів відповідної матриці, легко довести важливу властивість сліду – незалежність його від вибору представлення. Зробимо перехід від x -представлення до якогось іншого n -представлення. Тоді

$$(L)_{xx'} = \sum_{nn'} \varphi_n(x) (L)_{nn'} \bar{\varphi}_{n'}(x'), \quad (35.18)$$

де $\varphi_n(x)$ – ортонормована система функцій, що відповідає даному переході¹. Звідси

$$\sum_x (L)_{xx} = \sum_{n,n'} (L)_{nn'} \sum_x \bar{\varphi}_{n'}(x) \varphi_n(x'), \quad (35.19)$$

і, завдяки умові ортонормованості функцій φ_n .

$$\sum_x \bar{\varphi}_{n'}(x) \varphi_n(x) = \delta_{nn'},$$

маємо

$$\sum_x (L)_{xx} = \sum_n (L)_{nn}, \quad (35.20)$$

що доводить згадану вище властивість сліду. Обчислемо слід статистичного оператора:

$$Sp\rho = \sum_x (\rho)_{xx} = \sum_k W_k \sum_x |\psi_k(x)|^2 = \sum_k W_k = 1, \quad (35.21)$$

¹Формулу (35.18) легко одержати. Запишемо: $L\psi(x) = \sum_{x'} L_{xx'} \psi(x')$. Перехід до нового представлення виконується, як відомо, так:

$$\psi(x) = \sum_{n'} C_{n'} \varphi_{n'}(x), \quad C_{n'} = \sum_{x'} \bar{\varphi}_{n'}(x) \psi(x'),$$

$$L\psi(x) = \sum_{n'} C_{n'} L\varphi_{n'}(x), \quad L\varphi_{n'}(x) = \sum_n L_{nn'} \varphi_n(x),$$

отже,

$$L\psi(x) = \sum_{n'} C_{n'} \sum_n L_{nn'} \varphi_n(x) = \sum_{x'} \left\{ \sum_{nn'} \varphi_n(x) L_{nn'} \bar{\varphi}_{n'}(x') \right\} \psi(x').$$

З другого боку,

$$L\psi(x) = \sum_{x'} L_{xx'} \psi(x').$$

Порівнюючи ці вирази, одержуємо (35.18).

тобто

$$Sp\rho = 1,$$

як і повинно бути.

Запишемо тепер:¹

$$(L\rho)_{xx'} = \sum_k W_k \bar{\psi}_k(x') (L\psi_k(x)). \quad (35.22)$$

Звідси

$$\sum_x (L\rho)_{xx} = \sum_k W_k \sum_x \bar{\psi}_k(x) L\psi_k(x) = \bar{L}, \quad (35.23)$$

і ми одержуємо, що

$$\bar{L} = Sp(L\rho), \quad (35.24)$$

як і в загальному випадку (35.8а). В частинному випадку чистого ансамблю

$$\rho = P_\psi, \quad (35.25)$$

$$\bar{L} = Sp(L\rho) = \sum_x \bar{\psi}(x) L\psi(x),$$

тобто середні значення обчислюються за одною хвильовою функцією ψ , як і повинно бути для чистого ансамблю.

Зміна статистичного оператора з часом

Закон зміни з часом послідовності функцій ψ_k , які характеризують змішаний ансамбль, подається хвильовим рівнянням

$$ih \frac{\partial \psi_k(t, x)}{\partial t} = H\psi_k(t, x), \quad (35.26)$$

або, в матричному представленні,

$$ih \frac{\partial \psi_k(t, x)}{\partial t} = \sum_{x'} H_{xx'} \psi_k(t, x'). \quad (35.27)$$

Отже, для статистичного оператора матимемо

$$\rho(t) = \sum_k W_k P_{\psi_k(t, x)}, \quad (35.28)$$

¹

$$\rho\psi(x) = \sum_{x'} \left\{ \sum_k W_k \psi_k(x) \bar{\psi}_k(x') \right\} \psi(x');$$

$$L\rho\psi(x) = \sum_{x'} \left\{ \sum_k W_k \bar{\psi}_k(x') (L\psi_k(x)) \right\} \psi(x'),$$

а з другого боку,

$$L\rho\psi(x) = \sum_{x'} (L\rho)_{xx'} \psi(x')$$

З порівняння цих формул випливає (35.22).

або, в матричному представленні,

$$\rho(t, x, x') = \sum_k W_k \psi_k(t, x) \bar{\psi}_k(t, x'). \quad (35.29)$$

Диференціюючи по часу, одержимо

$$ih \frac{\partial \rho(t, x, x')}{\partial t} = \sum_k W_k ih \frac{\partial \psi_k(t, x)}{\partial t} \bar{\psi}_k(t, x') + \sum_k W_k \psi_k(t, x) ih \frac{\partial \bar{\psi}_k(t, x')}{\partial t} \bar{\psi}_k.$$

Використовуючи (35.27) та самоспряженість $H : (\bar{H})_{xx'} = (H)_{x'x}$ — можемо записати:

$$ih \frac{\partial \rho(t, x, x')}{\partial t} = \sum_{x'', k} H_{x, x''} W_k \psi_k(t, x'') \bar{\psi}_k(t, x') - \sum_{x'', k} W_k \psi_k(t, x) \bar{\psi}_k(t, x'') H_{x''x}, \quad (35.30)$$

або, в операторній формі,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} (H\rho - \rho H) = -[H, \rho] = [\rho, H]. \quad (35.31)$$

Ряд одержаних нами результатів відповідає формальній аналогії з функцією розподілу системи частинок класичної статистичної механіки. Дійсно, для класичного статистичного ансамблю функція розподілу

$$\rho(q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N, t)$$

(де q_i — сукупність просторових координат i -ої частинки, а p_i означає сукупність складових імпульсу), нормована так, що

$$\rho(q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N, t) dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N = \rho d\Omega$$

дає імовірність стану системи, який лежить в елементі фазового простору $d\Omega$, задовільняє рівнянню

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\} = [\rho, H],$$

де H — функція Гамільтона.

Умова нормування, згадана вище, в класичній статистиці має вигляд

$$\int \rho d\Omega = 1$$

і є аналогом нашої формули

$$S \rho = 1.$$

Вираз для середнього значення динамічної змінної $L(q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N)$ в класичній теорії

$$\bar{L} = \int L \rho d\Omega$$

аналогічний до нашої формули (35.24)¹.

¹Більш глибоко про зв'язок оператора густини з класичною густиною імовірності див. Д. Блохинцев. Journ. of Phys. USSR 2, 71, 1940. Див. також Д. И. Блохинцев. Основы квантовой механики, loc. cit. або нове третє видання. Висша школа, М., 1961.

Стаціонарні розв'язки

Розглянемо ізольовану динамічну систему. Для такої системи оператори динамічних величин не залежать явно від часу. Коли для ансамблю таких систем має місце рівність

$$H\rho - \rho H = 0. \quad (35.32)$$

то ρ не змінюється з часом і середні значення всіх величин будуть сталими. У цьому разі ми одержуємо стаціонарні розв'язки рівняння (35.31). Оскільки оператори ρ та H комутують між собою, ми можемо формально розглядати ρ та H як динамічні змінні, що можуть бути виміряні одночасно і мають спільну систему власних функцій. Для стаціонарного розв'язку ми можемо записати:

$$\rho(x, x') = \sum_k W_k \psi_k(x) \bar{\psi}_k(x'), \quad (35.33)$$

де $\psi_k(x)$ – власні функції оператора Гамільтона системи частинок

$$H\psi_k = E\psi_k.$$

При цьому сума по k у (35.33) ведеться лише по тих станах, які відповідають дозволеній симетрії функцій. Для систем Бозе сума береться лише по енергетичних рівнях, які відповідають симетричним власним функціям оператора Гамільтона ψ_k , а для Фермі-систем лише по рівнях, відповідних до антисиметричних розв'язків.

З точки зору квантової механіки, розподіл по рівнях W_k є довільним, але з основних припущень статистичної фізики класичних та квантових макроскопческих систем випливає, що W_k повинно бути «канонічним» розподілом:

$$W_k = C \exp(-E_k/\Theta), \quad (35.34)$$

$$\rho(x, x') = C \sum_k e^{-\frac{E_k}{\Theta}} \psi_k(x) \bar{\psi}_k(x'), \quad (35.35)$$

де C і Θ – додатні сталі.

Якщо розглядати ρ як оператор, що діє лише в просторі функцій дозволеної симетрії, то (35.35) у операторній формі можна подати так¹:

$$\rho = C \exp(-H/\Theta). \quad (35.36)$$

Статистичні оператори комплексів частинок

Розгорнений запис x -представлення статистичного оператора для системи тотожних частинок має такий вигляд:

$$\rho(t, x_1, \dots, x_N; x'_1, \dots, x'_N) = \sum_k W_k \psi_k(t, x_1, \dots, x_N) \bar{\psi}_k(t, x'_1, \dots, x'_N). \quad (35.37)$$

¹ $\rho\psi(x) = \sum_k \rho(x, x')\psi(x')$, з другого боку, $\rho(x, x') = \sum_k C \exp(-E_k/\Theta) \psi_k(x) \bar{\psi}_k(x')$. Тому $\rho\psi_k(x) = \sum_{x'} \sum_{k'} [C \exp(-E_k/\Theta) \psi_{k'}(x) \bar{\psi}_{k'}(x')] \psi_k(x')$; і через ортонормованість ψ_k : $\sum_{x'} \bar{\psi}_{k'}(x') \psi_k(x') = \delta_{kk'}$ маємо $\rho\psi_k(x) = C \exp(-E_k/\Theta) \psi_k(x)$; якщо ψ_k – власні функції H відповідної симетрії, то ми одержуємо (35.36).

Для систем Бозе одержуємо співвідношення

$$P\rho = \rho = \rho P, \quad (35.38)$$

де P – оператор перестановки частинок. Дійсно, підставимо у вираз (35.22) $L = P$, матимемо

$$(P\rho)_{xx'} = \sum_k W_k \bar{\psi}_k(x') (P\psi_k(x)) = \sum_k W_k \bar{\psi}_k(x') \psi_k(x) = (\rho)_{xx'}.$$

Для систем Фермі

$$(P\rho)_{xx'} = \sum_k (-1)^P W_k \bar{\psi}_k(x') \psi_k(x),$$

$$P\rho = (-1)^P \rho = \rho P. \quad (35.39)$$

Через це в обох випадках

$$P\rho P^{-1} = \rho,$$

або

$$P\rho P^{-1} = \rho. \quad (35.40)$$

Але x -представлення оператора $P\rho P^{-1}$ ми одержуємо з x -представлення ρ одночасною дією P на (x_1, \dots, x_N) та (x'_1, \dots, x'_N) . Це легко побачити. Дійсно,

$$\begin{aligned} (P\rho P^{-1})\psi(x_1 \dots x_N) &= \sum_{x'} (P\rho)_{xx'} P^{-1}\psi(x'_1 \dots x'_N) = \\ &= \sum_{x', k} W_k \bar{\psi}_k(x') P\psi_k(x) P^{-1}\psi(x') = \sum_{x', k} W_k P^{-1} \bar{\psi}_k(x') P\psi_k(x) \psi(x') = \\ &= \sum_{x', k} W_k P \bar{\psi}_k(x') P\psi_k(x) \psi(x'), \end{aligned}$$

а з другого боку,

$$(P\rho P^{-1})\psi(x_1 \dots x_N) = \sum_{x'} (P\rho P^{-1})_{x_1 \dots x'_N} \psi(x'_1 \dots x'_N).$$

Порівнюючи праві частини, маємо

$$(P\rho P^{-1})_{x_1 \dots x_N, x'_1 \dots x'_N} = \sum_k W_k P \bar{\psi}_k(x'_1 \dots x'_N) P\psi_k(x_1 \dots x_N).$$

Отже, статистичний оператор симетричний відносно перестановки частинок, як і слід було чекати у зв'язку із згаданою вище аналогією з класичною функцією розподілу.

У зв'язку з тим, що задача інтегрування рівняння (35.31), яке описує еволюцію статистичного оператора системи в часі, є надзвичайно складною, можна ввести більш прості статистичні оператори, які належать не до всієї системи N частинок, а до комплексів, які містять одну, дві і т. д. частинок.

Якщо гамільтоніан системи має структуру

$$H = \sum_{i=1}^N H(i) + \sum_{i < k} \Phi(i, k),$$

то за допомогою унарного та бінарного операторів можна здобути необхідні результати.

Введемо послідовність операторів

$$R_1(1), R_2(1, 2), \dots, R_s(1, \dots, s), \quad (35.41)$$

які діють на функції від змінних одної, двох, ..., s -частинок, відповідно¹:

$$R_1(1) = \text{Sp}\rho, \quad R_2(1, 2) = \underset{(2, \dots, N)}{\text{Sp}\rho}, \quad \dots, \quad R_s(1, \dots, s) = \underset{(s+1, \dots, N)}{\text{Sp}\rho}, \quad (35.42)$$

або в x -представленні:

$$\begin{aligned} R_1(t, x_1, x'_1) &= \sum_{x_2 \dots x_N} \rho(t, x_1 x_2 \dots x_N, x'_1 x_2 \dots x_N) \\ &\dots \\ R_s(t, x_1 \dots x_s, x'_1 \dots x'_s) &= \sum_{x_{s+1} \dots x_N} \rho(t, x_1, \dots x_s, x_{s+1}, \dots x_N; x'_1 \dots x'_s, x_{s+1}, \dots x_N). \end{aligned} \quad (35.43)$$

Середнє значення адитивної величини обчислюється за допомогою одного лише унарного оператора R_1 , бінарної величини — за допомогою бінарного оператора $R_2(1, 2)$ і т. д. Розглянемо величину

$$U = \sum_{i=1}^N A(i) \quad (35.44)$$

і обчислимо її середнє значення

$$\overline{\overline{U}} = \sum_{i=1}^N \text{Sp}(A(i)\rho). \quad (35.45)$$

Завдяки симетрії ρ відносно перестановок, члени $\text{Sp}(A(i)\rho)$ з різними $i = 1, \dots, N$, рівні між собою, отже

$$\overline{\overline{U}} = N \text{Sp}(A(1)\rho) = N \underset{(1 \dots N)}{\text{Sp}}(A(1)\rho) = N \underset{(1)}{\text{Sp}} \underset{(2 \dots N)}{\text{Sp}}(A(1)\rho) = N \underset{(1)}{\text{Sp}} A(1) [\underset{2 \dots N}{\text{Sp}} \rho],$$

і за означенням, маємо

$$\overline{\overline{U}} = N \underset{(1)}{\text{Sp}} A(1) R_1(1) = N \text{Sp} A(1) R_1(1). \quad (35.46)$$

¹Позначення $\underset{s+1, \dots, N}{\text{Sp}\rho}$ означає, що шпур обчислюється по всіх змінних $s+1$ -ої, $s+2$ -ої... N -ої частинок, при фіксованих змінних виділеної групи s частинок $(1, 2, \dots, s)$

В аналогічний спосіб можна довести, що для s -кратної величини

$$\overline{\overline{U}} = \frac{N(N-1)\dots(N-s+1)}{s!} Sp\{A(1\dots s)R_s(1\dots s)\}. \quad (35.47)$$

Для середнього значення енергії системи одержимо на підставі цього

$$\overline{\overline{H}} = NSp\{H(1)R_1(1)\} + \frac{N(N-2)}{2} Sp\{\Phi(1,2)R_2(1,2)\}. \quad (35.48)$$

Можна показати, що власні значення R_s додатні і оператори R_s володіють відповідними до властивостей ρ властивостями симетрії. Еволюція операторів R_s в часі описується рівнянням¹

$$ih \frac{\partial R_s}{\partial t} = H_s R_s - R_s H_s + (N-s) \underset{(s+1)}{Sp} \left\{ \sum_{r=1}^s \Phi(r, s+1) R_{s+1} - R_{s+1} \sum_{r=1}^s \Phi(r, s+1) \right\}, \quad (35.49)$$

де H_s – гамільтоніан комплексу з s частинок.

За допомогою квантових дужок Пуассона останнє рівняння можна написати так:

$$\frac{\partial R_s}{\partial t} = [R_s, H] + (N-s) \underset{(s+1)}{Sp} \left[R_{s+1}, \sum_{r=1}^s \Phi(r, s+1) \right]. \quad (35.50)$$

Знайдені рівняння є квантовими аналогами рівняннь Боголюбова-Борна-Гріна для класичних функцій розподілу комплексів частинок². Коли, обмежуючись об'ємними властивостями, спрямувати граничну поверхню, що оточує об'єм V , на безмежність так, щоб $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ при $v = V/N = \text{const}$, та ввести нові оператори

$$F_s = V^s R_s, \quad (35.51)$$

для яких діагональні матричні елементи в координатному представленні будуть порядку одиниці³, то одержимо

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = [F_s, H_s] + \frac{1}{v} \underset{(s+1)}{Sp} \left[F_{s+1}, \sum_{r=1}^s \Phi(r, s+1) \right] \quad (35.52)$$

при умовах нормування

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \underset{(1)}{Sp} F_1 = 1, \dots \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V^s} \underset{(1\dots s)}{Sp} F_s = 1 \quad (35.53)$$

¹Див. М. М. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, §3.

²Див. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.

³Наприклад, для системи одноатомних безспінових молекул при відсутності зовнішнього поля легко оцінити, що

$$R_s(t, q_1 \dots q_s, q_1 \dots q_s) \sim \frac{1}{V^s}.$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \operatorname{Sp}_{(s+1)} F_{s+1} = F_s.$$

Ці рівняння за зовнішньою формою повністю аналогічні рівнянням для кінетичних функцій розподілу класичної статистики:

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = [F_s; H_s] + \frac{1}{v} \int \left[F_{s+1}; \sum_{i=1}^s \Phi(q_i, q_{s+1}) \right] dx_{s+1}, \quad (35.54)$$

де $dx_{s+1} = dq_{s+1} dp_{s+1}$, q – сукупність просторових координат, p – сукупність складових імпульсу молекули¹.

Для того, щоб мати змогу сформулювати граничну умову «послаблення кореляції», при якій розглядаються розв'язки цих рівнянь в класичній теорії:

$$F_s \rightarrow \prod_{i=1}^s F_1(i)$$

$s = 1, 2, \dots$ при всіх $|q_i - q_j| \rightarrow \infty$ $(i, j) \leq s$ запровадимо оператор симетризації γ_s , рівний

$$\gamma_s = \sum_P P \text{ для випадку Бозе,}$$

$$\gamma_s = \sum_P (-1)^P P \text{ для випадку Фермі.} \quad (35.55)$$

За допомогою γ_s можна записати:

$$F_s = \gamma_s \varphi_s, \quad (35.56)$$

де оператор φ_s володіє лише класичною симетрією

$$P\varphi = \varphi P.$$

Легко перевірити, що

$$\gamma_{s+1} = \gamma_s \sum_{r=1}^{s+1} P_{r,s+1}, \quad (35.57)$$

де P_{ik} оператор транспозиції, та що

$$H_s \gamma_s = \gamma_s H_s, \sum_{r=1}^s \Phi(r, s+1) \gamma_s = \gamma_s \sum_{r=1}^s \Phi(r, s+1). \quad (35.58)$$

Підстановка (35.56) в рівняння (35.52) приводить до таких рівняннь для операторів φ_s :

$$\frac{\partial \varphi_s}{\partial t} = [\gamma_s, H_s] + \frac{1}{v} \operatorname{Sp}_{(s+1)} \left[\sum_{r=1}^{s+1} P_{r,s+1} \varphi_{s+1}, \sum_{r=1}^s \Phi(r, s+1) \right]. \quad (35.59)$$

¹Див. Н. Н. Б о г о л ю б о в, Проблемы динамической теории в статистической физике.

Для φ_s вже можна сформулювати умову послаблення кореляції:

$$\varphi_s(1\dots s) \rightarrow \prod_{i=1}^s F_1(r_i), |q_i - q_j| \rightarrow \infty, (i, j) \leq s, \quad (35.60)$$

$$F_1(r) \equiv \varphi_1(r),$$

де q_i — сукупність просторових координат частинки¹.

Практично особливо важливі статистичні оператори нижчих комплексів R_1 та R_2 . Структура рівнянь є такою ж самою, як і у класичній проблемі функцій розподілу комплексів частинок, тобто ми маємо безмежний ланцюг рівнянь, бо в рівняння для R_1 входить R_2 , в рівняння для R_2 входить R_3 і т. д. У зв'язку з цим у квантовій теорії можливий такий самий підхід, як і в класичній: побудова розв'язків у вигляді рядів за степенями малого параметра, коли малий параметр характеризує в певному сенсі вплив інших частинок на даний комплекс, або розроблення різного типу апроксимацій, які дозволяють оператори вищих комплексів виразити через оператори нижчих і тим самим «замкнути» систему рівнянь.

В класичній статистичній фізиці такі методи досить детально розроблені для різних систем з різним характером взаємодії частинок². В сучасній теорії квантових полів відповідний узагальнюючий апарат розвинений в термінах так званих квантових функцій Гріна³. Цей апарат зараз глибоко проникає в квантову статистичну фізику, обумовлюючи розвиток дуже прогресивного напрямку теорії⁴.

¹Наведена форма рівнянь для операторів φ_s була нам подана С. В. Тябліковим.

²Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, А. Е. Глауберман, Современное состояние и некоторые проблемы молекулярной теории растворов электролитов, Термодинамика и строение растворов, М. АН СССР, 1959, §5, 6.

³I. S ch w i n g e r, Proc. Nat. Acad. Sci. 37, 452, 444 (1951), (див. переклад у збірнику «Проблемы современной физики», №6, 1958).

Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантовых полей, ГИТГЛ, М., 1957, гл. II, §14

⁴Д. Н. Зубарев, У. Ф. Н. 71, в. I, 1960

В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябліков. Метод функцій Гріна в статистической механике, Физматгиз, М., 1961.

Розділ XI

Багатоелектронні атоми

§ 36. Систематика атомних спектрів

Розглянемо передусім так звану теорему додавання моментів. Нехай ми маємо систему, яка складається з двох невзаємодіючих частин, дляожної з яких має місце збереження моменту кількості руху. Тоді момент кількості руху системи в цілому \vec{M} можна розглядати як суму моментів \vec{M}_1 та \vec{M}_2 двох її частин. Позначимо через L_1, L_2 та m_1, m_2 квантові числа для власних значень M_1^2, M_2^2 та M_{1z}, M_{2z} відповідно, для власних значень повного моменту і його z -компонент введемо позначення L та m .

Для z -компонент моменту закон додавання є очевидним:

$$\begin{aligned} M_z &= M_{1z} + M_{2z}, \\ m &= m_1 + m_2 \end{aligned} \tag{36.1}$$

чим ми вже користувалися раніше. Для того щоб встановити «правило додавання» для квадратів моментів, розглянемо такі міркування.

Якщо обрати повний набір величин, у який входять $M_1^2, M_2^2, M_{1z}, M_{2z}$, то стани будуть визначатися числами L_1, L_2, m_1, m_2 причому при заданих L_1 та L_2 квантові числа m_1 та m_2 можуть набувати відповідно $(2L_1+1)$ та $(2L_2+1)$ різних значень. Хвильові функції в такому разі будемо позначати $\psi_{L_1 L_2 m_1 m_2}$. З таким же успіхом можна обрати набір, у який входитимуть величини M_1^2, M_2^2, M^2, M_z , причому стани будуть характеризуватися числами L_1, L_2, L, m , а функції в цьому разі будуть позначені так: $\psi_{L_1, L_2, L, m}$. Загальна кількість різних станів при заданих L_1 та L_2 не може змінитись при цьому новому виборі і дорівнює, як і при першому виборі, $(2L_1+1)(2L_2+1)$. Ця сукупність станів тепер повинна визначатися всіма можливими значеннями L та m . Кожному значенню L відповідає $2L+1$ різних значень $m(-L, \dots, L)$. Найбільше значення m в стані $\psi_{L_1, L_2, m_1, m_2}$ (при заданих L_1 та L_2) є $m = L_1 + L_2$, відповідне до $m_1 = L_1, m_2 = L_2$; звідси випливає, що і в стані $\psi_{L_1, L_2, L, m}$ найбільше m , а значить і найбільше L дорівнює $L_1 + L_2$.

Маємо далі два стани $\psi_{L_1, L_2, m_1, m_2}$ з $m = L_1 + L_2 - 1$ відповідно до двох можливостей: $m_1 = L_1, m_2 = L_2 - 1$ або $m_1 = L_1 - 1, m_2 = L_2$. Тому повинні бути два стани з $m = L_1 + L_2 - 1$ і при виборі $\psi_{L_1, L_2, L, m}$. А саме: стан з $L = L_1 + L_2$ та $m = L - 1$ і другий стан з $L = L_1 + L_2 - 1$ та $m = L$. Отже, маємо такі можливі значення L при заданих L_1 та L_2 :

$$L = L_1 + L_2, \quad L_1 + L_2 - 1, \dots$$

Продовжуючи міркування, ми дійдемо до висновку, що при заданих L_1 та L_2 число L може приймати $2L_2 + 1$ (коли $L_2 \leq L_1$) або $2L_1 + 1$ (коли $L_1 \leq L_2$) значень:

$$L = L_1 + L_2, \quad L_1 + L_2 - 1, \quad L_1 + L_2 - 2, \dots | L_1 - L_2 | . \tag{36.2}$$

Одержане правило додавання можна наочно описати на векторній моделі. Якщо ввести два вектори \vec{L}_1 та \vec{L}_2 , то значення L відповідатимуть цілочисельним значенням довжини вектора \vec{L} , який є векторною сумою \vec{L}_1 та \vec{L}_2 ; максимальне значення $L = L_1 + L_2$ відповідає в цій моделі паралельності векторів \vec{L}_1 та \vec{L}_2 , а мінімальне $L = |L_1 - L_2|$, — антипаралельності.

Послідовне застосування одержаного «правила додавання» необхідне число разів дозволяє «додавати» довільну кількість моментів¹.

Рессел — Саундерсівський зв'язок

Розглянемо тепер багатоелектронний атом і будемо розуміти під \vec{M}_1 та \vec{M}_2 оператори \vec{M}_L та \vec{M}_S , тобто повний орбітальний момент системи електронів та її повний спіновий момент. Застосування нашого правила додавання можливе лише тоді, коли \vec{M}_L та \vec{M}_S , зокрема, є інтегралами руху. При повному записі гамільтоніана з урахуванням релятивістських ефектів (спін-орбітальна взаємодія і т. д.) оператори \vec{M}_L та \vec{M}_S , зокрема, не комутують з оператором H . Інтегралом руху є лише повний момент кількості руху системи \vec{M}

$$\vec{M} = \vec{M}_L + \vec{M}_S \quad (36.3)$$

і стани характеризуються значеннями повного моменту J . Але коли спінові взаємодії розглядати як малі збурення і в нульовому наближенні нехтувати частиною гамільтоніана, яка описує релятивістські ефекти, то в цьому наближенні можна \vec{M}_L та \vec{M}_S вважати інтегралами руху (вони комутують з незбуреним гамільтоніаном) і характеризувати стан також значеннями L та S , де L квантує сумарний орбітальний, а S — спіновий моменти атома.

В першому наближенні теорії збурень рівні визначатимуться за загальними правилами теорії збурень, а відповідні власні функції в нульовому наближенні будуть лінійними комбінаціями хвильових функцій вихідного виродженого рівня з даними L та S . Отже, в цьому наближенні можна також вважати, що абсолютні значення орбітального моменту та повного спіну зберігаються. В цьому разі у згоді з (36.2) ми маємо

$$J = L + S, \quad L + S - 1, \dots, |L - S|, \quad (36.4)$$

тобто, $(2S + 1)$ різних значень J (коли $S \leq L$) при заданих L та S .

Врахування релятивістських поправок як збурення приводить до того, що вироджений рівень із заданими L та S розщеплюється на ряд близьких рівнів, що відрізняються значеннями J . Ми прослідкували ці закономірності раніше на прикладі одноелектронної системи (один електрон у центральному симетричному полі). Внаслідок цього розщеплення ми одержуємо мультиплетну структуру рівнів атома.

Отже, тонка структура — мультиплетність рівня в прийнятому наближенні — визначається числом $(2S + 1)$, коли $S \leq L$, або $2L + 1$, коли $S > L$. Ясно, що так само, як і для одноелектронної системи, кожний з рівнів тонкої структури залишається ще виродженим по напрямку вектора повного моменту атома \vec{M} з кратністю $2J + 1$. Легко перевірити, що

$$\sum_{J=L+S}^{|L-S|} (2J+1) = (2L+1)(2S+1),$$

¹Частинний випадок цієї теореми ми одержали у §28. Див. формулі (28.31) і (28.32)

як і повинно бути, бо виродження рівня у незбуреній задачі відповідало виродженню по можливих $2L+1$ напрямках орбітального та $2S+1$ спінового моментів в просторі. Система $(2S+1)(2L+1)$ станів, які відповідають певній конфігурації (див. далі) з даними L та S , називається термом.

Спектроскопічні позначення атомних рівнів у випадку багатоелектронних атомів подібні до розглянутих раніше в проблемі одного електрона в центральному полі. Лише, оскільки ми маємо справу з сумарними моментами \vec{M}_L і т. д., вживаються великі літери, а саме:

$$\begin{array}{cccccccccc} L = 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \dots \\ S & P & D & F & G & H & J & \dots \end{array} \quad (36.5)$$

Коло відповідної літери, що символізує значення L , зліва нагорі пишуть число $2S+1$, яке вказує мультиплетність терма в тому випадку, коли $S \leq L$. З правого боку пишуть значення повного моменту атома J . Наприклад, $^2P_{3/2}$ означає рівень з $L=1, S=1/2, J=3/2$.

Використане нами наближення полягає в умові, щоб інтервали тонкої структури були малими у порівнянні з різницями рівнів з різними L та S . Таке наближення практично поправне для легких атомів і носить назву рессел-саундерсівського типу зв'язку, або « LS »-зв'язку. Отже, будь-яку схему станів, в якій M_L^2 та M_S^2 діагональні, ми будемо називати « LS »-зв'язком. На мові векторної моделі в схемі « LS »-зв'язку орбітальні моменти кількості руху окремих електронів вважаються зв'язаними один з одним так, що вони дають результатуючий орбітальний момент атома \vec{M}_L ; відповідно вважаються зв'язаними і спіни окремих електронів, які складаються у повний спін атома.

В поправочних членах, які трактуються як збурення, ми в більшості випадків можемо нехтувати релятивістською зміною маси зі швидкістю, і розглядати лише спін-орбітальну взаємодію. Взаємодія спін-спін (між спінами електронів) має той самий порядок (другий) відносно $\frac{v}{c}$, але для тяжких атомів спін-орбітальна взаємодія далеко більша за взаємодією спін-спін. Більш тонкий аналіз спінових взаємодій необхідний лише в окремих випадках (таким випадком є, наприклад, триплетні терми гелію)¹. Отже, для багатоелектронного атома з зарядом ядра, рівним Ze , наблизений гамільтоніан може бути поданий у формі

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \xi(r_i) \vec{M}_{Li} \vec{M}_{si} + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right), \quad (36.6)$$

де оператор

$$\sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{M}_{Li} \vec{M}_{si}$$

враховує спін-орбітальну взаємодію (див. §29).

У випадку « LS »-зв'язку електростатичні взаємодії великі у порівнянні зі спін-орбітальною взаємодією, але зі збільшенням атомного номера релятивістські взаємодії в атомі зростають. В зв'язку з цим можливим є другий крайній випадок, коли електростатична взаємодія мала порівнюючи

¹ Див. Кондон и Шортли, loc. cit., гл. VI, §7, Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, §67

з спін-орбітальною. В цьому випадку не можна розглядати окремо повний орбітальний та повний спіновий моменти, окрім електрони характеризуються своїми повними моментами \vec{M}_j , які об'єднуються у повний момент атома \vec{M} . Слабка електростатична взаємодія відіграє тепер роль збурення, яке обумовлює розщеплення рівнів. Схема побудови рівнів в цьому разі носить назву « jj » схеми зв'язку.

Практично важливий не цей випадок (хоч є тяжкі атоми, близькі до схеми « jj »), а випадок проміжного зв'язку¹.

Наближення центрального поля

Будемо далі мати на увазі лише рессел-саундерсівський зв'язок. Його кількісна непридатність для тяжких атомів не заперечує можливості якісного використання для класифікації нижчих станів і в цьому випадку.

Багатоелектронний атом є складною системою взаємодіючих електронів, які рухаються в полі ядра. За загальною теорією, ми можемо говорити лише про стан системи в цілому і писати хвильову функцію системи як функцію $4N$ змінних. Такий строгий підхід практично здійснити не вдається. Присутність членів взаємодії між електронами в гамільтоніані (36.6) не дозволяє виконати розділення змінних. Нехтувати цими членами в початковому наближенні, щоб тлумачити їх як збурення, взагалі кажучи, не можна, бо хоч для великих Z кожний з них малий у порівнянні з членом Ze^2/r_i . але їх так багато, що в загальному повна енергія взаємодії електронів між собою не є малою, порівнюючи з повною енергією взаємодії електронів з ядром.

Виявляється, однак, що можна з добрим наближенням увести в розгляд індивідуальні стани кожного електрона зокрема як стаціонарні стани для електрона в деякому ефективному центральносиметричному полі, створено-му ядром та всіма іншими електронами.

Найпростіший підхід спирається на ідею екранивания, за якою можна врахувати більшість членів електронної взаємодії в наближенному розв'язку, який є вихідним для дальнього застосування теорії збурень.

Члени взаємного відштовхування всі додатні, і їх присутність зменшує вплив від'ємних членів притягання до ядра. Наприклад, коли r_i велике, порівнюючи зі всіма іншими r_j , то $r_{ij} \sim r_i$ та $e^2/r_{ij} \sim e^2/r_i$. Оскільки різних значень $j \in N - 1$, то на великих віддаленнях електрон рухається в полі, яке наближено має такий вигляд:

$$U(r) \sim -\frac{(Z - N + 1)}{r}e^2, \quad (36.7)$$

тобто $(N - 1)$ електронів екраниують заряд ядра.

Коли розподіл інших електронів має сферичну симетрію, то ми можемо розглянути потенціал у середині сферичного шару з радіусом r_0 та повним зарядом — Q як область, у якій рухається розглядуваний електрон (коли r_i не є великим). З теорії потенціалу маемо, що потенціал цього шару всередині його є сталим і дорівнює $-Q/a$. Отже, при малих r_i потенціальна енергія електрона має такий характер:

$$U(r) \sim -\frac{(Ze^2)}{r} + \text{const.} \quad (36.8)$$

¹ Див. Кондон и Шортли, loc. cit., гл. XI.

Саме таку асимптотику для $U(r)$ ми розглядали в теорії руху електрона в центральному некулонівському полі (§13).

Сформульоване наближення є цілком достатнім для теорії спектрів атомів, подібних до атомів лужніх металів в основному стані, у якому є один електрон зовні стабільної системи оболонок внутрішніх електронів. Для таких атомів всі стани, крім дуже сильно збуджених, можна трактувати лише в зв'язку з валентним електроном. Ми обмежимося розвиненою раніше теорією для валентного електрона в центральному полі¹.

Методи обчислення ефективного поля $U(r)$, необхідного для розгляду атомів іншого типу, ми розглянемо далі. На підставі наближення центрального поля ми можемо розглядати як гамільтоніан незбуреної задачі оператор

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + U(r_i) \right), \quad (36.9)$$

а як збурення різницю $H - H_0$:

$$H - H_0 = \sum_{i=1}^N \left[\xi(r_i) \vec{M}_{Li} \vec{M}_{si} - \frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (36.10)$$

де $U(r)$ — ефективне центральне поле.

Незбурена задача є задачею про рух N «незалежних» електронів у ефективному полі $U(r)$; отже, стани окремих електронів характеризуються точно так, як у розібраний раніше проблемі руху одного електрона в центральному полі, квантовими числами n, l, m , а енергії — числами n, l .

Повний опис стану атома тепер буде полягати у поданні значень повних моментів L, S, J та характеристиці станів окремих електронів. Наприклад, запис

$$1s2p^3P_0$$

характеризує стан атома Не, у якому $L = 1, S = 1, J = 0$, а електрони перебувають у станах $1s$ і $2p$, відповідно. Якщо декілька електронів перебувають у станах з однаковими l та n , то на це вказують введенням показника степеня. Розподіл електронів в атомі по станах з різними l, n називають електронною конфігурацією. Наприклад, електронна конфігурація атома натрію в основному стані записується так:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s.$$

При фіксованих $l, n \in 2(2l+1)$ різних станів, відповідно до можливих значень m та s_z . Всі такі стани звуться еквівалентними, а електрони в еквівалентних станах входять в одну оболонку. При заповненні всіх станів з даними l, n утворюється замкнена оболонка.

Зі спектроскопічних даних про енергії оболонок можна з'ясувати послідовність зростання енергії оболонок, яка має вигляд

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, (4s, 3d), 4p, (5s, 4d), 5p, (6s, 4f, 5d), \dots$$

В дужках позначені оболонки, енергії яких є дуже близькими. Тут проявляється відміна випадку руху електрона в некулонівському центральному

¹ Детальний розгляд можна знайти в цитованій багато разів книзі Кондона та Шортлі, гл. VI, §10

полі від проблеми водневого атома. В останньому енергія залежить лише від головного квантового числа n , у той час коли для некулонівського центрального поля енергія залежить і від n і від l . Збільшення n та зменшення l ведуть до протилежних наслідків. Знаючи послідовність енергії оболонок, можна визначити електронні конфігурації багатьох атомів в основному стані. До цього питання ми ще повернемося при обговоренні періодичної системи елементів.

Можливі для атома при деякій електронній конфігурації терми треба визначати по-різному, залежно від того, чи маємо ми справу з нееквівалентними чи з еквівалентними електронами. У першому випадку можливі значення L та S визначаються просто за правилом додавання моментів, а для еквівалентних електронів треба додатково врахувати обмеження, з'язане з принципом Паулі.

Розглянемо, наприклад, три еквівалентні p -електрони ($l = 1$). В цьому разі m може бути рівним 1; 0; -1; отже, можливі шість станів з різними m та m_s :

m	1	0	-1	1	0	-1
m_s	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

За принципом Паулі електрони можна розподіляти лише по одному в певному з розглянутих станів. Можливі атомні стани одержуються різначеннями $M_{Lz} = \sum m$ та $M_{sz} = \sum m_s$ (вкажемо лише додатні значення M_{Lz} та M_{sz}): (2, 1/2), два стани з (1, 1/2), (0, 3/2) та три стани з (0, 1/2). Наявність пари значень (2, 1/2) говорить про існування терма 2D , до якого треба віднести ще один стан (1, 1/2) та один стан (0, 1/2). Те, що залишається ще один стан (1, 1/2), вказує на наявність терма 2P , до якого треба віднести ще один стан (0, 1/2). Два стани, що лишилися: (0, 3/2) та (0, 1/2), відповідають терму 4S . Отже, для конфігурації з трьох еквівалентних p -електронів можливі лише терми 2P , 2D , 4S .

Специфічна тонка структура спектрів водню була обговорена раніше, і нам залишається зробити ще зауваження з приводу так званої надтонкої структури спектрів. Ми досі не враховували того факту, що ядро атома володіє спіном (i). Взаємодія спіну ядра з орбітальним рухом електронів слабка і приводить до відповідного малого розщеплення рівнів, що й відповідає надтонкій структурі. Рівень з даним J розщеплюється на ряд рівнів, які відрізняються значеннями повного моменту атома (враховуючи ядро). Значення повного моменту F є такі:

$$F = J + i, \dots, |J - i| - \quad (36.11)$$

у повній аналогії до відповідних формул мультиплетної структури.

Парність станів і правила відбору

Строго кажучи, інтегралом руху для атома є повний момент атома і лише в певному наближенні можна вводити квантові числа для орбітального і спінового моментів. Але є ще одна характеристика стану, яка є точним інтегралом руху — так звана парність стану.

Узагальнимо на випадок багатоелектронної системи міркування, наведені в кінці §13. Запровадимо оператор парності P_r :

$$P_r f(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t) = f(-x_1, -y_1, -z_1, \dots, -z_N, t), \quad (36.12)$$

який є оператором відбиття всіх просторових координат всіх частинок відносно початку. Якщо гамільтоніан системи є інваріантним відносно перетворення просторової інверсії всіх координат всіх частинок, то він комутує з P_r :

$$HP_r = P_r H, \quad (36.13)$$

Гамільтоніан вільного атома залежить від: r_i^2 , $(\vec{r}_i \vec{r}_j)$, \vec{p}_i^2 та від \vec{M}_L і \vec{M}_s , і його інваріантність відносно інверсії всіх \vec{r}_i очевидна.¹

Таким чином, функції стаціонарних станів можна розглядати як власні функції оператора P_r , який, внаслідок (36.13), є інтегралом руху. З визначення P_r випливає, що P_r^2 є тотожним оператором і власні значення оператора P_r дорівнюють ± 1 . Власні функції оператора енергії, які є одночасно власними функціями оператора P_r для його власного значення, рівного ± 1 , звуться парними, а відповідні до -1 — непарними. Функції стаціонарних станів володіють певною парністю, яка не змінюється з часом.

Власні функції нульового наближення для методу центрального поля теж є власними функціями оператора інверсії P_r . Функція нульового наближення дорівнює

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_N}(q_N), \quad (36.14)$$

де n означає сукупність квантових чисел (n, l, m, m_s) . Кожна індивідуальна функція $\psi_n(q)$ є добутком координатної функції $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ на спінову. Коли ж оператор P_r діє на функцію типу (36.14), то, згідно з результатами, одержаними в кінці §13, власна функція помножується на $(-1)^{\sum l}$. Отже, стан є парним, коли $\sum l$ — число парне, і стан є непарним, коли $\sum l$ — непарне число. З напівкласичної теорії вибрання і випромінювання світла легко здобувається результат, який узагальнює теорію, розвинену для одноелектронічних систем. Так, дипольне випромінювання визначається матричним елементом повного дипольного моменту атома $\sum_i e_i \vec{r}_i$. Оператор дипольного моменту $\sum_i e_i \vec{r}_i$ є непарним відносно інверсії всіх координат всіх частинок, і його матричні елементи можуть бути відмінними від нуля лише тоді, коли парності початкового і кінцевого стану є протилежними. Ця умова є загальним правилом відбору, відомим під назвою правила Лапорта.² Якщо працювати з функціями нульового наближення (36.14), то легко бачити, що (в наближенні «незалежних» електронів, які рухаються в ефективному центральному полі) з ортогональноті індивідуальних функцій випливає, що при переході може змінюватись лише стан одної з частинок і правила відбору для квантових чисел збігаються із знайденими нами раніше для одноелектронної проблеми.

Якщо взаємодію між електронами враховувати точніше, то правила відбору повинні будуватись на загальних теоремах теорії системи частинок, а саме: на законах збереження повного моменту кількості руху і парності стану.

Послідовний розгляд на основі квантової електродинаміки системи, яка складається з випромінювання та атома, приводить в цьому разі до правила

¹ В нерелятивістському розгляді всі гамільтоніани є інваріантними відносно інверсії всіх просторових координат всіх частинок.

² O. Laporte, Zs. f. Phys., 23, 135 (1924), Hand. d. Astrophys., Berlin, розд. VI, 684 (1930).

відбору, згідно з яким квантове число повного моменту кількості руху атома може або змінитись на одиницю або залишитись без зміни¹.

§ 37. Теорія атома гелія

Розглянемо в прийнятому наближенні центрального поля теорію найпростішого багатоелектронного атома — атома гелію. Будемо, як і раніше в проблемі атома водню, вважати ядро нерухомим. Вплив руху ядра ми врахуємо далі, зразу для загального випадку n -електронного атома.

Позначимо радіуси-вектори першого та другого електронів відносно нерухомого ядра через $\vec{r}_1(x_1, y_1, z_1)$ та $\vec{r}_2(x_2, y_2, z_2)$, а їх спіни відповідно \vec{s}_1 та \vec{s}_2 . У загальній нерелятивістській теорії гамільтоніан для гелію можна записати так:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} + W(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2, -ih\vec{\nabla}_1, -ih\vec{\nabla}_2), \quad (37.1)$$

де W описує спінові взаємодії та релятивістську зміну маси. Для легких атомів цим членом можна спочатку нехтувати, маючи на увазі, що він обумовлює мультиплетну структуру термів. В цьому наближенні, просторові та спінові змінні в рівнянні на власні функції оператора енергії розділяються, і розв'язок можна записати як добуток координатної частини на спінову:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_{1z}, s_{2z}) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)S(s_{1z}, S_{2z}). \quad (37.2)$$

Для наближеного розв'язку (37.2), який відповідає гамільтоніану лише з електростатичними взаємодіями:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (37.3)$$

повинна виконуватись загальна вимога антисиметрії функції системи електронів. У зв'язку з цим можливі два класи станів:

$$\psi_1 = \Phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)S_a(s_{1z}, s_{2z}), \quad (37.4)$$

$$\psi_2 = \Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2)S_s(s_{1z}, s_{2z}), \quad (37.5)$$

де функції з індексом « s » є симетричними відносно своїх змінних, а функції з індексом « a » є антисиметричними.

Розглянемо спочатку побудову відповідних спінових функцій. Оскільки спінові взаємодії не входять у гамільтоніан (37.3), спінові змінні теж розділяються так, що

$$S(s_{1z}, s_{2z}) = S_{\alpha_1}(s_{1z})S_{\alpha_2}(s_{2z}). \quad (37.6)$$

Зі всіх можливих добутків (37.6) ми маємо утворити спінові функції певної симетрії. Добутки

$$S_s^{(+)} = S_{1/2}(s_{1z})S_{1/2}(s_{2z}), \quad S_s^{(-)} = S_{-1/2}(s_{1z})S_{-1/2}(s_{2z}) \quad (37.7)$$

¹ Виняток становить випадок, коли в кінцевому та початковому станах це число дорівнює нулю. Між такими станами радіаційні переходи взагалі неможливі в першому наближенні теорії збурень.

є симетричними відносно обох електронів і відповідають обом спінам, паралельним до осі z ($S_s^{(+)}$) або антіпаралельним до неї ($S_s^{(-)}$). Два інші можливі добутки:

$$S^{(+-)} = S_{1/2}(s_{1z})S_{-1/2}(s_{2z}), \quad S^{(-+)} = S_{-1/2}(s_{1z})S_{1/2}(s_{2z}) \quad (37.8)$$

не володіють певними властивостями симетрії. Але з цих двох функцій, які відповідають двом спінам: одному спіну, паралельному осі z , а другому — антіпаралельному, завдяки виродженню по спінах можна утворити лінійні комбінації, які володітимуть певною симетрією, а саме:

$$S_s^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_{1/2}(s_{1z})S_{-1/2}(s_{2z}) + S_{-1/2}(s_{1z})S_{1/2}(s_{2z})) = \frac{1}{\sqrt{2}} (S^{(+-)} + S^{(-+)}), \quad (37.9)$$

$$S_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_{1/2}(s_{1z})S_{-1/2}(s_{2z}) - S_{-1/2}(s_{1z})S_{1/2}(s_{2z})) = \frac{1}{\sqrt{2}} (S^{(+-)} - S^{(-+)}), \quad (37.10)$$

Перша лінійна комбінація ($S_s^{(0)}$) є симетричною, а друга (S_a) —антисиметричною. Множник $1/\sqrt{2}$ запроваджений для нормування. Легко перевірити, що

$$\sum_{s_{1z}=-1/2}^{1/2} \sum_{s_{2z}=-1/2}^{1/2} S_s^{(0)2} = 1, \quad \sum_{s_{1z}=-1/2}^{1/2} \sum_{s_{2z}=-1/2}^{1/2} S_a^2 = 1 \quad (37.11)$$

та що $S_s^{(0)}$ і S_a ортогональні одна до другої та до $S_s^{(+)}$ і $S_s^{(-)}$. В такий спосіб ми одержали одну антисиметричну функцію S_a та три симетричні: $S_s^{(+)}, S_s^{(0)}, S_s^{(-)}$.

Проекція результуючого спінового моменту на вісь z для симетричних спінових станів дорівнює

$$S_z = s_{1z} + s_{2z} = \begin{cases} 1 & (S_s^{(+)}) \\ 0 & (S_s^{(0)}) \\ -1 & (S_s^{(-)}) \end{cases} \quad (37.12)$$

Отже, квантове число S , яке характеризує величину результуючого спіну в стані з симетричною спіновою функцією, або, інакше кажучи, в кожному з трьох можливих станів з антисиметричною координатною функцією Φ_a , дорівнює одиниці. Будемо називати ці стани ортостанами і зауважимо, що коли тепер врахувати спін-орбітальну взаємодію, то \vec{S} може мати три орієнтації відносно орбітального моменту, завдяки чому кожний нерелятивістський рівень ортогелю з квантовим числом L розщеплюється на триплет з внутрішніми квантовими числами $J = L + 1, L - 1, L$.

Єдиний стан з антисиметричною спіновою функцією S_a , або, інакше кажучи, з симетричною координатною функцією Φ_s будемо називати парастаном. У цьому стані $S_z = 0$, а значить, і величина повного спіну S дорівнює нулеві. У зв'язку з цим врахування спін-орбітальної взаємодії не приводить до розщеплення рівня. Рівні парагелю залишаються простими — сінгuleтні рівні.

Для одержаних двох класів станів з різною мультиплетністю ми маємо важливе правило. Схема термів гелію та іонів з двома електронами складається з двох систем термів — триплетної (ортогелій) та сінгuleтної

(парагелій), які оптично не комбінують одна з одною (інтеркомбінаційна заборона). Це означає, що оскільки ми нехтуємо слабими спіновими взаємодіями, переходи між цими станами є неможливими. Дійсно, при врахуванні лише електростатичних взаємодій та відповідних зовнішніх полів, які не взаємодіють зі спіновим магнітним моментом, гамільтоніан системи є симетричним відносно просторових координат електронів

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = H(\vec{r}_2, \vec{r}_1), \quad (37.13)$$

і хвильове рівняння

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$$

приводить нас до висновку, що, коли ψ в деякий момент часу є симетричною відносно просторових координат електронів, то вона буде симетричною і в наступний близький момент часу.

У випадку взаємодії зі світлом ми маємо, що імовірність переходу в дипольному випромінюванні з рівня парагелію з функцією $\Phi_s S_a$ на рівень ортогелію з власного функцією $\Phi_a S_s$ визначається виразами типу

$$\sum_{s_{1z}, s_{2z}} \bar{S}_s S_a \int \bar{\Phi}_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (x_1 + x_2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (37.14)$$

При перестановці змінних інтегрування Φ_s та оператор сумарного дипольного моменту не змінюються, а Φ_a змінює знак. З другого боку, зміна позначень змінних інтегрування в інтегралі не може привести до зміни інтеграла, якщо інтегрування по обох змінних йде по тій самій області. Таким чином, інтеграл у (37.14) повинен дорівнювати нульові. Незалежно від цього вираз (37.14) обертається в нуль через ортогональність S_s та S_a .

При врахуванні взаємодії магнітного поля світлової хвилі зі спіном електрона ми одержали б відмінну від нуля імовірність переходу між станами гелію різної мультиплетності, але ця імовірність, як легко оцінити, є дуже малою у порівнянні з імовірністю переходів під впливом електричного поля хвилі.

Таким чином, інтеркомбінаційна заборона не є абсолютною, але практично зі спектроскопічної точки зору суверою. Взагалі, всякі правила відбору, як ми вже зазначали раніше, мають зміст лише відносно збурень певного типу та певного наближення теорії збурень. Лише деякі правила мають більш універсальний характер. Так, при взаємодії зі світлом інтеркомбінаційна заборона є суверою, але, наприклад, при бомбардуванні атомів гелію електронами імовірність переходу з пара- до ортостану не є малою.

Ми можемо із загальних міркувань вирішити питання про те, який стан гелію є основним — орто- чи пара. Насамперед зауважимо, що сформульована раніше теорема варіаційного числення про те, що розв'язок рівняння Шредінгера, який відповідає мінімальному власному значенню енергії, не має вузлів, потребує обережного застосування у випадку багатьох частинок. Оскільки в цій теоремі йдеться лише про координатну функцію, то питання про характер симетрії координатної функції повинне завжди вирішуватись у зв'язку з вимогою антисиметрії (у випадку частинок з півцілим спіном) повної хвильової функції. Виявляється, що для системи частинок, кількість яких більша ніж $2s + 1$, де s — півціле, повністю симетрична координатна

функція не сумісна з вимогою антисиметрії повної функції¹. Оскільки відсутності вузлів відповідає лише повністю симетрична координатна функція, бо антисиметрична хоч в одній парі частинок (\vec{r}_1, \vec{r}_2) координатна функція обертається в нуль при $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$, то відповідне до неї мінімальне власне значення може бути фізично забороненим і основний стан системи описуватиметься, взагалі кажучи, функцією з вузлами.

У нашому випадку двох електронів справа залишається простою. Нормальний стан гелію описується координатною функцією без вузлів, тобто функцією Φ_s (парагелій).

Наближена теорія енергетичного спектра гелію

У рівнянні Шредінгера для атома гелію:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi = E\psi \quad (37.15)$$

змінні не розділяються, і ми маємо можливість розглядати проблему лише на підставі наближення центрального поля, про яке йшла мова у §36. Ефективне центральне поле, яке враховує екранування, взагалі кажучи, не є однаковим для всіх електронів, як це вважалося у (36.9), і його треба було б писати як $U_i(r_i)$. Лише в окремих конкретних випадках в доброму наближенні можна вважати це поле єдиним і рівним $U(r_i)$ (наприклад, для основного терма гелію та основного терма деяких більш складних атомів таке наближення є придатним). Про методи обчислення ефективного поля $U_i(r_i)$ ми будемо говорити далі, а зараз коротко обговоримо наближені методи в зв'язку з конкретною проблемою гелію і застосуємо найпростіший підхід, придатний для якісного аналізу схеми термів.

Якщо ми оберемо незбурений потенціал з максимальним врахуванням взаємодії електронів, що в загальному випадку веде до різних полів для різних електронів (див. далі методи Хартрі та Фока), тобто

$$U = U_1(r_1) + U_2(r_2), \quad (37.16)$$

то рівняння незбуреної задачі матиме вигляд

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 + U_1(r_1) + U_2(r_2) \right] \psi^0 = E^0 \psi^0, \quad (37.17)$$

де змінні розділяються, після чого ми прийдемо до системи рівнянь для окремих електронів

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) \right] \psi_i = E_i^0 \psi_i, \quad i = 1, 2, \quad (37.18)$$

причому $E^0 = E_1^0 + E_2^0$.

¹ Питання про можливий характер перестановочної симетрії координатних функцій розглянуте в книзі Л. Ландау, Е. Лифшица, loc. cit., §61. При більш ніж двох електронах питання про те, як перетворюються власні функції при перестановках лише просторових або лише спінових координат, є ускладненим внаслідок появи не-лінійних представлень групи перестановок. Загальна математична теорія представлення груп перестановок розвинена у книзі Вейля (H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Leipzig, 1931, гл. V).

Для запису функції нульового наближення треба вимагати, щоб вона мала таку саму симетрію відносно координат обох електронів, як і точна функція. Цьому легко задовольнити, враховуючи обмінне виродження, шляхом побудови відповідних лінійних комбінацій з функцій

$$\psi_1^0 = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \quad i \quad \psi_2^0 = \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1), \quad (37.19)$$

де ψ_1^0 задовольняє рівнянню

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + U_1(r_1) + U_2(r_2) \right] \psi_1^0 = (E_1^0 + E_2^0)\psi_1^0, \quad (37.20)$$

а ψ_2^0 іншому рівнянню:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + U_1(r_2) + U_2(r_1) \right] \psi_2^0 = (E_1^0 + E_2^0)\psi_2^0. \quad (37.21)$$

У зв'язку з цим лінійні комбінації ψ^0 , які відповідають усім можливим розв'язкам «індивідуального» рівняння (37.18), не утворюють ортогональної системи і немає підстави для застосування звичайної методики теорії збурень. Якщо добрести, коли це можливо, U_1 та U_2 рівними між собою, то рівняння (37.20) і (37.21) збігаються і система функцій ψ^0 буде ортогональною.

Ми побачимо далі, що метод Хартрі — Фока, в якому всі U_i різні, дає найкраще наближення у порівнянні з іншими наближеними методами. Він однаково придатний для всіх термів, але не дозволяє принципіально розвинути метод теорії збурень і вимагає великої вичислювальної роботи.

Можна, однак, в окремих випадках знайти такі вирази для незбуреного потенціалу, які б враховували в певній мірі взаємодію між електронами і вели до методу простішого, ніж метод Хартрі — Фока.

Наприклад, якщо електрон 1 перебуває в основному стані, а електрон 2-у досить збудженному, то можна вважати, що вся хмара заряду електрона 1 лежить близче до ядра, ніж електрон 2, і вплив електрона 1 на електрон 2 зведеться до екранивания заряда ядра; $U_2 = -(Z-1)e^2/r_2$. З другого боку, внесок хмари заряду зовнішнього електрона до потенціалу, який діє на внутрішній, зводиться до незначної адитивної сталості. На цій підставі Гейзенберг¹ прийняв

$$U_1(r) = U_2(r) = U(r), \quad (37.22)$$

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} + v(r), \quad v(r) = \begin{cases} \frac{e^2}{r}, & r > r_0 \\ \frac{e^2}{r_0}, & r < r_0. \end{cases} \quad (37.23)$$

Якщо для критичного радіуса r_0 обрати середнє значення між «радіусами орбіт» електронів, то зовнішній електрон практично буде рухатись в полі з потенціалом $-(Z-1)e/r$, а внутрішній — у полі $-\frac{Ze}{r} + \frac{e}{r_0}$. Величина r_0 з обчислень випадає.

У випадку основного стану можна вважати, що обидва електрони в середньому однаково віддалені від ядра, і записати:

$$U_1(r) = U_2(r) = U(r) = -(Z-\chi)e^2/r, \quad (37.24)$$

¹ W. Heisenberg, Zs. f. Phys., 39, 499 (1927).

де χ — стала екранування. В цьому разі метод збурень також є застосовним.

В дійсності для гелію можливі лише такі стани, коли принаймні один електрон перебуває в основному стані. Це видно з того, що енергія атома (при нехтуванні електронною взаємодією), в якому обидва електрони збуджені, завжди більша, ніж енергія іона гелію в основному стані плюс енергія безмежно віддаленого від He^+ нерухомого електрона. У зв'язку з цим ми могли б розвинути теорію на підставі наближення Гейзенберга, що робиться досить просто¹. Збурення має при цьому вигляд

$$\frac{e^2}{r_{12}} - v(r_1) - v(r_2), \quad (37.25)$$

але, маючи на увазі лише якісні результати, ми оберемо менш точну форму теорії збурень.

У рівнянні (37.15) член, що описує взаємодію електронів e^2/r_{12} , будемо розглядати як збурення. Незбурене рівняння буде

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} \right) \psi^0 = E^0 \psi^0. \quad (37.26)$$

Для системи двох електронів в полі ядра з зарядом Z ряд теорії збурень ми одержуємо як ряд за степенями $\frac{1}{Z}$. Цей ряд погано збігається, бо збурення e^2/r_{12} не є досить малим². За нульове наближення треба обрати лінійну комбінацію

$$\psi^* = c_1 \psi_1^0 + c_2 \psi_2^0, \quad E^0 = E_1 + E_k, \quad (37.27)$$

де

$$\psi_1^0 = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_k(\vec{r}_2), \quad \psi_2^0 = \psi_1(\vec{r}_2) \psi_k(\vec{r}_1). \quad (37.28)$$

Тут ψ_1 описує індивідуальний основний стан електрона, а ψ_k — деякий збуджений стан відповідної одноелектронної задачі.

Повне рівняння Шредінгера запишемо так:

$$(H^0 + V)\psi = E\psi, \quad (37.29)$$

де

$$H^0 = H_1^0 + H_2^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_2}, \quad (37.30)$$

а

$$V = \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (37.31)$$

і шукатимемо розв'язок у першому наближенні теорії збурень:

$$\psi = \psi^* + \varphi, \quad E = E^0 + \varepsilon, \quad (37.32)$$

вважаючи V, φ та ε величинами першого порядку малості.

¹ Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, ОНТИ, 1935, гл. I, раздел B.

² Хілераасу вдалося, комбінуючи цей метод з варіаційним, знайти розклад власного значення в ряд за степенями $1/Z$ для основного стану. Е. Хілераас, Zs. f. Phys., 65, 209 (1930). Див. Г. Бете, loc. cit., гл. I, §18.

Підставляючи (37.32) у (37.29) та врахувавши, що ψ^* задовольняє незбуреному рівнянню, ми одержимо, нехтуючи членами другого порядку малості,

$$H^0\varphi - E^0\varphi = (V - \varepsilon)\psi^*. \quad (37.33)$$

За загальною схемою теорії збурень для кратних власних значень (обмінне виродження) маємо такі умови існування розв'язку неоднорідного рівняння (37.33):

$$\int \bar{\psi}_1^0(V - \varepsilon)\psi^0 d\tau = 0, \quad \int \bar{\psi}_2^0(V - \varepsilon)\psi^0 d\tau = 0, \quad (37.34)$$

або, підставивши вираз (37.27) для ψ^* , одержимо, зважаючи на ортонормованість функцій ψ_1^0 та ψ_2^0 ,

$$c_1(V_{11} - \varepsilon) + c_2 V_{12} = 0 \quad (37.35)$$

$$c_1 V_{21} + c_2 (V_{22} - \varepsilon) = 0$$

де через V_{ik} позначено матричні елементи

$$V_{ik} = \int \bar{\psi}_i^0 V \psi_k^0 d\tau, \quad d\tau = d\tau_1 d\tau_2, \quad (37.36)$$

для яких, у зв'язку з симетрією енергії збурення, маємо співвідношення

$$V_{11} = V_{22}, \quad V_{12} = V_{21}.$$

Умова існування нетривіального розв'язку однорідної системи (37.35) є

$$\begin{vmatrix} V_{11} - \varepsilon & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (37.37)$$

звідки

$$(V_{11} - \varepsilon)^2 - V_{12}^2 = 0, \quad V_{11} - \varepsilon = \pm V_{12}. \quad (37.38)$$

Підстановка співвідношень (37.38) у рівняння (37.35) дає

$$c_1 \pm c_2 = 0. \quad (37.39)$$

Отже,

$$\psi^* = c_1(\psi_1^0 \pm \psi_2^0) = c_1\{\psi_1(1)\psi_k(2) \pm \psi_k(1)\psi_1(2)\}, \quad (37.40)$$

що відповідає вимогам симетрії і могло бути записаним зразу без обчислень, на основі цих вимог. Константа c_1 визначається з умови нормування для ψ^* і дорівнює $\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Таким чином, ми маємо дві координатні функції:

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_1(1)\psi_k(2) + \psi_1(2)\psi_k(1)\} \quad (37.41)$$

$$\Phi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_1(1)\psi_k(2) - \psi_1(2)\psi_k(1)\} \quad (37.42)$$

і відповідні значення енергії:

$$E_s = E_1 + E_k + V_{11} + V_{12} \quad (37.43)$$

$$\begin{aligned} E_a &= E_1 + E_k + V_{11} - V_{12} \\ E_s - E_a &= 2V_{12}. \end{aligned} \quad (37.44)$$

Розглянемо структуру та зміст матричних елементів V_{11} та V_{12} , які входять в поправку до енергії ε . Почнемо з V_{11} :

$$V_{11} = \int \bar{\psi}_1^0 \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1^0 = \iint \frac{e\bar{\psi}_1(1)\psi_1(1)d\tau_1 e\bar{\psi}_k(2)\psi_k(2)d\tau_2}{r_{12}}. \quad (37.45)$$

Величину $e |\psi_1(1)|^2$ можна інтерпретувати як густину електричного заряду ρ_1 , зв'язану з першим електроном в індивідуальному стані ψ_1 , а $e |\psi_k(2)|^2$ — як відповідну густину ρ_2 зв'язану з другим електроном. У зв'язку з цим V_{11} можна записати у вигляді

$$V_{11} = \iint \frac{\rho_1 \rho_2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = K > 0, \quad (37.46)$$

який говорить про те, що V_{11} має зміст кулонівської взаємодії хмар електронних зарядів (відштовхування) і має простий аналог у класичній теорії. Позначення $V_{11} = K$ відповідає прийнятій назві цього інтеграла як кулонівського. Розглянемо тепер V_{12} :

$$V_{12} = \int \bar{\psi}_1^0 \frac{e^2}{r_{12}} \psi_2^0 = \iint \frac{e\psi_1(1)\bar{\psi}_k(1)d\tau_1 e\bar{\psi}_1(2)\psi_k(2)d\tau_2}{r_{12}}. \quad (37.47)$$

Якщо ввести «густини» заряду

$$\rho_{1k}(1) = e\psi_1(1)\bar{\psi}_k(1), \quad \bar{\rho}_{1k}(2) = e\bar{\psi}_1(2)\psi_k(2), \quad (37.48)$$

то відповідний інтеграл теж має зміст кулонівської взаємодії

$$V_{12} = \iint \frac{\rho_{1k}(1)\bar{\rho}_{1k}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = A, \quad (37.49)$$

але густини зарядів побудовані так, що перший і другий електрон, зокрема, представлені обома індивідуальними станами ψ_1 та ψ_k . V_{12} носить назву обмінної енергії або обмінного інтеграла і позначається літерою A .

Ця друга частина енергії взаємодії електронів теж обумовлюється електростатичною кулонівською взаємодією, але її присутність є чисто квантовомеханічним здобутком і не має класичного аналога.

Той факт, що квантовомеханічні наслідки тотожності електронів виступають так, що ми маємо дві відокремлені частини K та A , є результатом лише нашого наближення. За загальною теорією, поправка до енергії першого наближення дорівнює середньому значенню енергії збурення:

$$\varepsilon = \frac{\overline{\overline{e^2}}}{r_{12}} = \int \frac{e^2}{r_{12}} |\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2.$$

Підстановка у цей вираз нашого наближення для $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ (37.40) дає

$$\frac{\overline{\overline{e^2}}}{r_{12}} = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{r_{12}} \left[|\psi_1^0|^2 + |\psi_2^0|^2 \pm \psi_1^0 \bar{\psi}_2^0 \pm \bar{\psi}_1^0 \psi_2^0 \right] d\tau_1 d\tau_2 = K \pm A. \quad (37.51)$$

Коли б ми могли застосувати точний розв'язок $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, ми не мали би такого простого віддалення обмінного члена, як у (37.51), і обмінний ефект був би виражений у більш складній формі.

Обмінна енергія появляється при будь-якій центральній взаємодії токих частинок, розглядуваних за квантовою механікою, і є одним з найважливіших результатів цієї теорії.

Не заглиблюючись більше в кількіну теорію атома гелію¹ зауважимо, що наш розгляд приводить до висновку, що спектр гелію відрізняється від водневого тим, що завдяки двом системам термів пара- та ортогелію подвоюється кількість рівнів, крім того, маємо розщеплення станів з однаковим n та різними l (знімається l -виродження). Віддалі між пара- та орто-термом характеризується обмінним інтегралом A ².

Знаючи наближені хвильові функції атома гелію, можна розрахувати для нього різні характеристичні величини.

Наведемо лише приклад обрахунку магнітної сприйнятливості гелію в основному стані (найнижчий стан пара-гелію). Спінова функція пара-гелію відповідає протилежно орієнтованим спінам, у зв'язку з чим спіновий магнітний момент атома дорівнює нулю (спіни компенсовані). Правильною функцією нульового наближення буде

$$\psi^* = \psi_{100}(1)\psi_{100}(2), \quad (37.52)$$

яка є симетричною відносно обох електронів і нормованою.

Таким чином, в основному стані пара-гелію орбітальний момент атома теж дорівнює нулеві. За формулами §31, одержуємо, що $\mathfrak{M}_Z^{(1)}$ (парамагнітний момент, магнітне поле спрямоване по осі z) дорівнює нулеві. Отже, гелій повинен бути діамагнітним, що і спостерігається на досліді. Діамагнітний момент атома гелію легко записати, узагальнюючи формулу (31.9) на випадок двох електронів

$$\mathfrak{M}_Z^{(2)} = -\frac{e^2 \mathfrak{H}}{4mc^2} (\overline{(x_1^2 + y_1^2)} + \overline{(x_2^2 + y_2^2)}), \quad (37.53)$$

де середні значення $\bar{x}_1^2, \bar{y}_1^2, \bar{x}_2^2, \bar{y}_2^2$ вираховуються за допомогою хвильової функції (37.52). Завдяки сферичної симетрії стану ми можемо записати:

$$\bar{x}_1^2 = \bar{y}_1^2 = \frac{\bar{r}_1^2}{3}, \quad \bar{x}_2^2 = \bar{y}_2^2 = \frac{\bar{r}_2^2}{3}, \quad \bar{r}_1^2 = \bar{r}_2^2 = \bar{r}^2.$$

Діамагнітна сприйнятливість χ дорівнюватиме

$$\chi = \frac{\partial \mathfrak{M}_z^{(2)}}{\partial \mathfrak{H}} = -\frac{e^2}{3mc^2} \bar{r}^2. \quad (37.54)$$

Обчислення \bar{r}^2 за допомогою функції (37.52) приводить до чисельного значення $\chi = -1,87 \cdot 10^{-6}$ у той час, як експеримент дає число $\chi = -1,88 \cdot 10^{-6}$.

¹ Див. Г. Б е т т е, Квантовая механика простейших систем, гл. I В.

² Теорія тонкої структури спектра гелію на основі наближеного релятивістського рівняння, в певній мірі подібна до теорії Паулі у випадку одного електрона, була розвинена Брейтом (G. Breit, Phys. Rev. 34, 553 (1929); 36, 383 (1930); 39, 616 (1932). Див. Г. Б е т т е, loc. cit., §22)

§ 38. Самоузгоджене поле

Тепер ми можемо повернутись до питання про методи визначення ефективних полів, у яких повинен розглядатись рух електронів багатоелектронної системи, розглядуваних формально як «незалежні», при підході, сформульованому для атомів раніше в так званому наближенні центрального поля.

Методи наближеного розгляду багатоелектронних систем, які ми зараз вивчатимемо, мають загальне значення і можуть бути застосовані не тільки до багатоелектронних атомів, а й взагалі до будь-яких багатоелектронних систем — молекул і кристалів. Загальною ідеєю методів, які цікавлять нас зараз, є ідея наближеного зведення задачі про N взаємодіючих електронів до N задач про один електрон, який рухається у відповідному ефективному полі.

У зв'язку з цим ми сформулюємо проблему більш широко, ніж вона стоїть в теорії атома, так, щоб вона мала зміст для руху системи електронів в полі будь-якої кількості нерухомих ядер або додатних іонів, розташованих на певних віддалях одне від одного в просторі.

Метод Хартрі¹

Хвильова функція системи n електронів

$$\Psi(x_1, \dots, x_n)$$

є функцією від всіх координат всіх електронів, враховуючи як просторові, так і спінові координати електрона, і є антисиметричною відносно перестановки частинок.

Знехтуємо свідомо вимогою антисиметрії функції. Тоді ми зможемо просто розглянути координатну частину хвильової функції, зокрема, (ми маємо на увазі, що гамільтоніан системи враховує лише кулонівські взаємодії)

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n).$$

Сформулюємо основне і тепер по суті єдине наближення методу, а саме: будемо апроксимувати функцію $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ добутком n «індивідуальних» невідомих функцій $\psi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i). \quad (38.1)$$

Для побудови рівнянь, яким повинні задовольняти індивідуальні функції ψ_i ми зараз підемо конструктивним шляхом за Хартрі. З апроксимації (38.1) випливає, що в цьому наближенні

$$|\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)|^2 = |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 \dots |\psi_n(\vec{r}_n)|^2. \quad (38.2)$$

Отже, густина імовірності певної конфігурації системи електронів у прийнятому наближенні визначається добутком густин імовірностей розподілу в просторі окремих електронів, кожна з яких дорівнює квадрату

¹ D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc., 26, 89 (1928).

модуля відповідної шуканої індивідуальної функції. Тоді густина електричного заряду, зв'язаного з k -им електроном (при умові нормованості всіх індивідуальних функцій), буде

$$\rho_k = e |\psi_k(\vec{r}_k)|^2. \quad (38.3)$$

Потенціальна енергія взаємодії i -го електрона зі всіма іншими може бути записана в звичайний спосіб:

$$U'_i(\vec{r}) = e \sum_{k \neq i} \int \frac{\rho_k(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' = e^2 \sum_{k \neq i} \int \frac{|\psi_k(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'. \quad (38.4)$$

Повна потенціальна енергія i -го електрона одержиться як сума:

$$U_i(\vec{r}) = U_0(\vec{r}) + U'_i(\vec{r}), \quad (38.5)$$

де $U_0(\vec{r})$ — потенціальна енергія у зовнішньому полі (наприклад, створеному ядром атома або кристалічною граткою ядер у кристалі). На підставі цього формальне рівняння Шредінгера для індивідуальної функції i -го електрона буде

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}) - W_i \right) \psi_i(\vec{r}) = 0, \quad (38.6)$$

або

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_0(\vec{r}) + e^2 \sum_{k \neq i} \int \frac{|\psi_k(\vec{r}')|^2 d\tau'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - W_i \right) \psi_i(\vec{r}) = 0. \quad (38.6a)$$

Оскільки кожне з $\psi_k (k \neq i)$ у свою чергу визначається рівнянням типу (38.6), то ми маємо в дійсності систему інтегро-диференціальних рівнянь ($i = 1, \dots, n$), розв'язок якої дає нам сукупність шуканих індивідуальних функцій ψ_i , які визначають апроксимацію (38.1). Знайдемо зв'язок власних значень W_i з повною енергією системи (в напому наближенні). Помножимо (38.6) на $\bar{\psi}_i$ та проінтегруємо по $d\tau_i$, одержимо

$$W_i = \int \bar{\psi}_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i \right] \psi_i d\tau_i,$$

або

$$W_i = \int \bar{\Phi} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_0(\vec{r}_i) + \sum_{k \neq i} \frac{e^2}{r_{ik}} \right] \Phi d\tau, \quad d\tau = \prod_{i=1}^n d\tau_i.$$

Обчислюючи суму всіх власних значень W_i , приходимо до формули

$$\sum_i W_i = \int \bar{\Phi} \left\{ \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_0(\vec{r}_i) \right) + \sum_i \sum_{k \neq i}^n \frac{e^2}{r_{ik}} \right\} \Phi d\tau, \quad (38.7)$$

в той час, коли повна енергія системи дорівнює

$$W = \int \bar{\Phi} H \Phi d\tau = \int \bar{\Phi} \left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_0(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{k,i} \frac{e^2}{r_{ik}} \right\} \Phi d\tau. \quad (38.8)$$

Ми бачимо, що у (38.7) потенціальна енергія взаємодії електронів входить подвоєною. Якщо ввести позначення

$$E_i = \int \bar{\psi}_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_0(\vec{r}_i) \right) \psi_i d\tau_i = \int \bar{\Phi} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_0(\vec{r}_i) \right) \Phi d\tau, \quad (38.9)$$

то ми одержимо шукане спiввiдношення:

$$W = \frac{1}{2} \sum_i (E_i + W_i) \quad (38.10)$$

Розглянутий метод набув назви методу самоузгодженого поля, бо справа виглядає так, що кожний електрон рухається у полі, створеному розподiлом заряду всiх iнших електронiв та нерухомого ядра (або ядер) з потенцiалом

$$\varphi_i = \frac{1}{e} U_i(\vec{r}). \quad (38.11)$$

Зв'язок з варіацiйним методом ¹

Варіацiйний принцип може бути застосованим до нашої проблеми в найпростiший спосiб так, щоб мультиплiкативне набiження (38.1) здiйснити за допомогою n вiдомих iндивiдуальних функцiй (дiбраних з певних додаткових мiркувань), якi мiстять певну кiлькiсть невизначених параметрiв:

$$\psi_1(\vec{r}_1, a_1, b_1, \dots), \psi_2(\vec{r}_2, a_2, b_2, \dots), \dots, \psi_n(\vec{r}_n, a_n, b_n, \dots) \quad (38.12)$$

При цьому енергiя системи

$$W = \int \bar{\Phi} H \Phi d\tau / \int \bar{\Phi} \Phi d\tau \quad (38.13)$$

буде функцiєю цих параметрiв. Мiнiмiзацiя W реалiзується при вiзначеннi параметрiв з умов

$$\frac{\partial W}{\partial a_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, n), \quad \frac{\partial W}{\partial b_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, n) \quad (38.14)$$

Така форма використання варіацiйного принципу практично багаторазово застосовувалась. Але варіацiйний принцип можна застосувати не тiльки для вiзначення скiнченnoї кiлькостi параметрiв, якi входять у заздалегiдi обранi iндивiдуальнi функцiї, а i для того, щоб не вводячи явно параметрiв, вiзнати iндивiдуальнi функцiї, якi при побудовi (38.1) вважаються невiдомими. Це означає введення безконечної кiлькостi параметрiв, коли функцiї представленi рядами.

Нехай $\bar{\Phi}$ вiзnaчається мультиплiкативною апроксимацiєю (38.1). Запишемо варіацiйний принцип у виглядi

$$\delta \int \bar{\Phi} H \Phi d\tau = 0 \quad (38.15)$$

¹ B. A. Фок, Zs. f. Phys., 61, 126 (1930); Труды Гос. Опт. инст. 5в. 1 (1931), J. C. Slater, Phys. Rev., 35, 210 (1930).

при додаткових умовах ¹

$$\int \bar{\psi}_i \psi_i d\tau_i = 1, \quad \text{або} \quad \delta \int \bar{\psi}_i \psi_i d\tau_i = 0 \quad i = 1, \dots, n. \quad (38.16)$$

Проводячи варіацію під знаком інтеграла, маємо

$$\int \delta \bar{\Phi} H \Phi d\tau + \int \bar{\Phi} H \delta \Phi d\tau = 0,$$

або, завдяки самоспряженості оператора H ,

$$\int \delta \bar{\Phi} H \Phi d\tau + \int \delta \Phi H \bar{\Phi} d\tau = 0. \quad (38.17)$$

Підставляючи вираз для Φ , одержимо

$$\sum_i \int \delta \bar{\psi}_i \prod_{k \neq i}^n \bar{\psi}_k H \Phi d\tau + \sum_i \int \delta \psi_i \prod_{k \neq i}^n \psi_k H \bar{\Phi} d\tau = 0. \quad (38.18)$$

Перепишемо тепер систему додаткових умов (38.16) так:

$$\int \delta \bar{\psi}_i \prod_{k \neq i}^n \bar{\psi}_k \bar{\Phi} d\tau + \int \delta \psi_i \prod_{k \neq i}^n \psi_k \bar{\Phi} d\tau = 0 \quad (i = 1, \dots, n). \quad (38.19)$$

Помножимо кожну умову на відповідний множник Лагранжа λ_i та віднімемо їх всі від виразу (38.18), тоді матимемо

$$\begin{aligned} \sum_i \int \delta \bar{\psi}_i \left\{ \int \prod_{k \neq i}^n \bar{\psi}_k H \prod_{k \neq i}^n \psi_k \prod_{k \neq i}^n d\tau_k - \lambda_i \int \prod_{k \neq i}^n \bar{\psi}_k \prod_{k \neq i}^n \psi_k \prod_{k \neq i}^n d\tau_k \right\} \psi_i d\tau_i + \\ + \text{компл.спр.} = 0. \end{aligned} \quad (38.20)$$

Через незалежність варіацій $\delta \bar{\psi}_i$ та $\delta \psi_i$ прирівнюємо коефіцієнти при них до нуля і приходимо остаточно до системи рівнянь

$$(H_i - \lambda_i) \psi_i = 0, \quad (38.21)$$

$$(i = 1, \dots, n),$$

де

$$H_i = \int \prod_{k \neq i} \bar{\psi}_k H \prod_{k \neq i} \psi_k \prod_{k \neq i} d\tau_k \quad (38.22)$$

має зміст середнього значення оператора H для даного положення i -го електрона при всіх конфігураціях інших електронів. Математично послідовно одержані рівняння (38.21) еквівалентні рівнянням Хартрі (38.6), а сам розгляд за варіаційним принципом дає математичне обґрунтування

¹ Можна було б ще накласти умови ортогональності індивідуальних функцій, тоді ми одержали би кінець кінцем додатковий член $\sum_{j \neq i} \lambda_{ij} \psi_j$.

конструктивного виведення рівнянь за Хартрі. Різниця полягає в тому, що H_i , крім членів, що входять у «конструктивний» гамільтоніан Хартрі

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + U_0(\vec{r}_i) + U'_i(\vec{r}_i),$$

містить ще середнє значення енергії всіх інших електронів, так що власні значення λ_i відповідають повній енергії W . Нормальний стан системи відповідає найменшому W зі всіх стаціонарних значень, які випливають з варіаційного методу.

Методи такого типу можна застосовувати до систем, які є сукупностями будь-яких мікрочастинок або підсистем.

Метод Фока з антисиметричними функціями ¹

Розглянута вище форма методу самоузгодженого поля не враховує важливих властивостей симетрії хвильових функцій систем тотожних мікрочастинок. Хвильова функція системи електронів повинна бути антисиметричною відносно перестановки будь-якої пари електронів.

Будемо розглядати функцію системи $\Psi(x_1, \dots, x_n)$, де x_i — сукупність просторових координат i -го електрона та його спінової координати, у мультиплікативному наближенні. Єдина форма, яка задовольняє умові мультиплікативності та антисиметрії, є

$$\Psi = c \begin{vmatrix} \psi_1(x_1)\psi_1(x_2)\dots\psi_1(x_n) \\ \psi_2(x_1)\psi_2(x_2)\dots\psi_2(x_n) \\ \vdots & \vdots \\ \psi_n(x_1)\psi_n(x_2)\dots\psi_n(x_n) \end{vmatrix} = c \sum_P (-1)^P P \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\dots\psi_n(x_n), \quad (38.23)$$

де

$$\psi_i(x_i) = \psi_i(\vec{r}_i) S_i(s_{iz}),$$

а P — оператор перестановки.

Припустимо, що всі індивідуальні функції ортонормовані:

$$\sum \int \overline{\psi}_i(x) \psi_k(x) d\tau = \delta_{ik}. \quad (38.24)$$

При цій умові константа нормування c у виразі для Ψ буде рівною

$$c = \frac{1}{\sqrt{n!}}.$$

Будемо далі опускати символ суми по дискретній спіновій змінній, але, записуючи лише інтеграли, будемо мати її на увазі.

Варіаційний принцип записується так:

$$\delta \sum \int \overline{\Psi} H \Psi d\tau = 0, \quad (38.25)$$

¹ B. A. Фок, Zs. f. Phys., 61, 126 (1930). P. A. M. Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc., 26, 376 (1930).

або, приймаючи спрощений запис та пам'ятаючи, що варіація $\delta\psi_i(x)$ відноситься лише до $\psi_i(\vec{r}_i)$, а не до $S(s_{iz})$, одержимо

$$\int \delta\bar{\Psi}H\Psi d\tau + \int \delta\Psi H\bar{\Psi} d\tau = 0, \quad (38.26)$$

де використано умову самоспряженості оператора H . Позначимо для скорочення простий добуток індивідуальних функцій через φ :

$$\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\dots\psi_n(x_n) = \prod_{i=1}^n \psi_i(x_i) = \varphi,$$

тоді

$$\delta\bar{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P (-1)^P P \delta\bar{\varphi}.$$

Оскільки вираз $\int P \delta\bar{\varphi} H \Psi d\tau$ не змінюється при застосуванні будь-якої перестановки до всіх змінних інтегрування у всіх членах підінтегрального виразу, застосуємо для нього перестановку P^{-1} . Тоді

$$\int \delta\bar{\Psi} H \Psi d\tau = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P (-1)^P \int \delta\bar{\varphi} H P^{-1} \Psi d\tau = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P \int \delta\bar{\varphi} H \Psi d\tau, \quad (38.27)$$

бо $P^{-1}\Psi = (-1)^P \Psi$. Далі, оскільки число різних перестановок дорівнює $n!$, то

$$\int \delta\bar{\Psi} H \Psi d\tau = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P \int \delta\bar{\varphi} H \Psi d\tau = \sqrt{n!} \int \delta\bar{\varphi} H \Psi d\tau.$$

Підставимо тепер вираз для оператора H :

$$H = \sum_{i=1}^n E(x_i, p_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k \neq i}^n F(x_i, x_k) \quad (38.28)$$

(в нашому випадку вважаємо, що $F(x_i, x_k) = e^2/r_{ik}$, E не містить спіну) і одержимо

$$\begin{aligned} \int \delta\bar{\Psi} H \Psi d\tau &= \sum_P (-1)^P \int \delta\bar{\varphi} H P \varphi d\tau = \sum_P (-1)^P \left\{ \sum_{i=1}^n \int \delta\bar{\varphi} E(x_i, p_i) P \varphi d\tau + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \int \delta\bar{\varphi} F(x_i, x_k) P \varphi d\tau \right\}. \end{aligned} \quad (38.29)$$

Інтеграл

$$\int \delta\bar{\varphi} E(x_i, p_i) P \varphi d\tau,$$

де

$$\delta\bar{\varphi} = \sum_i \delta\bar{\psi}_i \prod_{k \neq i} \bar{\psi}_k,$$

відмінний від нуля лише тоді, коли P означає тотожну перестановку, як це випливає з умов ортогональності індивідуальних функцій, і дорівнює при цьому

$$\int \delta\bar{\psi}_i E(x_i, p_i) \psi_i d\tau_i.$$

Інтеграл $\int \delta\bar{\varphi} F(x_i, x_k) P \varphi d\tau$ відмінний від нуля в двох випадках, коли $P = 1$ і коли $P = P_{ik}$, тобто коли P являє собою або тотожну перестановку або транспозицію P_{ik} (перестановку i -го та k -го електронів). В першому випадку

$$\begin{aligned} \int \delta\bar{\varphi} F(x_i, x_k) P \varphi d\tau &= \int [\bar{\psi}_i(x_i) \delta\bar{\psi}_k(x_k) + \\ &+ \bar{\psi}_k(x_k) \delta\bar{\psi}_i(x_i)] F(x_i, x_k) \psi_i(x_i) \psi_k(x_k) d\tau_i d\tau_k, \end{aligned}$$

у другому —

$$\begin{aligned} \int \delta\bar{\varphi} F(x_i, x_k) P \varphi d\tau &= \int [\bar{\psi}_i(x_i) \delta\bar{\psi}_k(x_k) + \\ &+ \bar{\psi}_k(x_k) \delta\bar{\psi}_i(x_i)] F(x_i, x_k) \psi_i(x_k) \psi_k(x_i) d\tau_i d\tau_k. \end{aligned}$$

Використовуючи властивість симетрії закону взаємодії $F(x_i, x_k) = F(x_k, x_i)$, одержуємо

$$\begin{aligned} \int \delta\bar{\Psi} H \Psi d\tau &= \sum_{i=1}^n \int d\tau_i \delta\bar{\psi}_i \{ [E(x_i, p_i) + \sum_{k \neq i} \int d\tau_k F(x_i, x_k) |\psi_k(x_k)|^2] \psi_i(x_i) - \\ &- \sum_{k \neq i} \int d\tau_k F(x_i, x_k) \bar{\psi}_k(x_k) \psi_i(x_k) \psi_k(x_i) \} \end{aligned} \quad (38.30)$$

Коли ми введемо позначення

$$\begin{aligned} A_{ki}(x) &= \int F(x, x') \psi_i(x') \bar{\psi}_k(x') dx', \\ B(x) &= \sum_{k=1}^n A_{kk}(x), \end{aligned} \quad (38.31)$$

то зможемо записати скорочено:

$$\int \delta\bar{\Psi} H \Psi d\tau = \sum_i \int dx \delta\bar{\psi}_i(x) \{ [E(x, p) + B(x)] \psi_i(x) - \sum_k A_{ki} \psi_k(x) \} \quad (38.32)$$

Віднімаючи від суми цього виразу та відповідного комплексно спряженого систему додаткових умов ортонормованості індивідуальних функцій, помножених на множники Лагранжа λ_{ki}

$$\lambda_{ki} \int \delta\bar{\psi}_i(x) \psi_k(x) dx + \lambda_{ki} \int \bar{\psi}_i(x) \delta\psi_k(x) dx = 0,$$

та прирівнюючи коефіцієнт при $\delta\bar{\psi}_i$ до нуля, ми одержуємо систему інтегро-диференціальних рівнянь

$$(E + B) \psi_i(x) - \sum_{k=1}^n (A_{ki} + \lambda_{ki}) \psi_k(x) = 0 \quad (38.33)$$

та аналогічну систему для функцій комплексно спряжених. Рівняння (38.32) і є основними рівняннями методу Фока.

Помноживши ці рівняння на $\bar{\psi}_j(x)$, інтегруючи по координатах центра ваги електрона x, y, z та беручи суму по спіновій змінній s_z , одержимо

$$\lambda_{ji} = \int \bar{\psi}_j(x)(E + B)\psi_i(x)dx - \sum_k \int A_{kl}\bar{\psi}_j(x)\psi_k(x)dx, \quad (38.34)$$

або, в розгорненому вигляді,

$$\begin{aligned} \lambda_{ji} = & E_{ji} + \int F(x, x')\bar{\psi}_j(x)\psi_i(x) \sum_k \psi_k(x')\bar{\psi}_k(x')dxdx' - \\ & - \int F(x, x')\bar{\psi}_j(x)\psi_i(x) \sum_k \bar{\psi}_k(x')\psi_k(x)dxdx' \end{aligned} \quad (38.35)$$

де

$$E_{ij} = \int \bar{\psi}_j(x)E(x, p)\psi_i(x)dx \quad (38.36)$$

матричні елементи «власної енергії» електрона.

Коли практично використовувати розділення просторових і спінових змінних в індивідуальних функціях, то треба обмежитись невиродженими проблемами, у яких всі електрони в одноразово заповнених станах мають однаково направлені спіни.

Справа в тому, що антисиметрична функція (38.23) не буде власного функцією квадрата результируючого спінового моменту системи, коли всі $\psi_i(\vec{r}_i)$ різні, а $S_i(x_{iz})$ обираються випадково.

У загальному випадку невироджених функцій ми одержали б одне рівняння для координатних функцій для станів, зайнятих двічі, і дещо інше рівняння для станів, зайнятих однократно. Таким чином, не всі координатні функції були б ортогональні. Якщо обмежитись системами, для яких результируючий спін дорівнює нулеві, так що кожний індивідуальний стан двічі зайнятий (два електрони з протилежними спінами), то можна записати рівняння Фока для самих координатних функцій.

В цьому разі рівняння Фока для координатних функцій можна записати так:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_i(\vec{r}_1) + \left\{ U_0(\vec{r}_1) + \sum_{k=1}^n \int F(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |\psi_k(\vec{r}_2)|^2 d\tau_2 \right\} \psi_i(\vec{r}_1) - \\ & - \sum_{\substack{k=1 \\ \uparrow \text{спін} i}}^n \left\{ \int F(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_1(\vec{r}_2) \psi_k(\vec{r}_2) d\tau_2 \right\} \psi_k(\vec{r}_1) = \lambda_{ii}\psi_i(\vec{r}_i) + \sum_{k=1}^n \lambda_{ki}\psi_k(\vec{r}_1). \end{aligned} \quad (38.37)$$

Ці рівняння правильно враховують антисиметрію хвильової функції системи електронів і містять обмінні ефекти. Відкидаючи у (38.33) всі члени з $k \neq i$, ми знову приходимо до системи рівнянь типу Хартрі

$$(E + B - A_{ii})\psi_i = \lambda_{ii}\psi_i. \quad (38.38)$$

Як рівняння Фока, так і рівняння Хартрі приводять до концепції самоузгодженого поля, причому кожний електрон рухається у «своєму» самоузгодженному полі.

Для того, щоб, як ми це зазначали при розгляді наближення центрального поля, ввести єдине самоузгоджене поле, треба від рівнянь Хартрі (38.38) перейти до ще більш наближених, знехтувавши членом A_{ii} , тобто розглядаючи фактично ефективне поле, створене усередненим зарядом усіх електронів.

Після такого спрощення ми приходимо до рівнянь Шредінгера для окремих електронів, які всі мають той самий вигляд:

$$(E + B - \lambda_i)\psi_i = 0. \quad (38.39)$$

Знаходження індивідуальних функцій навіть у спрощеній схемі Хартрі вимагає громіздких обчислень.

Безпосередньо розв'язок системи рівнянь Хартрі може бути одержаний за такою схемою послідовних наближень. Обирається, взагалі кажучи, довільно система відомих індивідуальних функцій ψ_1, \dots, ψ_n . За допомогою цих функцій обчислюються інтеграли, які входять у вирази для потенціальної енергії взаємодії даного електрона зі всіма іншими (див. (38.6a)), після цього система перетворюється на звичайну систему диференціальних рівнянь з частинними похідними. Ця система розв'язується. Знайдена сукупність розв'язків $\psi'_1, \psi'_2, \dots, \psi'_n$ використовується так само, як вихідна, і процес продовжується доти, доки знайдена на певному етапі система функцій не збіжиться з системою, знайденою на попередньому етапі (з певною мірою точності). Таким чином, збіжність процесу забезпечує існування самоузгодженого поля.

Сама назва самоузгодженого поля випливає з того, що функції, які ми визначаємо, виявляються узгодженими з «полем», в залежності від якого ми їх знаходимо.

У загальному випадку потенціал, який викликається іншими електронами атома, не є сферично симетричним у зв'язку з відхиленням від сферичної симетрії самого розподілу зарядів:

$$\sum_i e |\psi_i|^2.$$

Тому в теорії атома Хартрі застосував його вираз, усереднений по всіх напрямках. Врахування відхилень від сферичної симетрії є складним і в проблемі атома навряд чи приведе до попіщення результатів. Для одержання сферично симетричного самоузгодженого поля досить припустити, що кожна індивідуальна функція має форму хвильової функції задачі центрального поля для одного електрона. Це означатиме, що у варіаційній задачі варіації підлягає лише радіальна частина. Можна переконатися, що при таких умовах ефективне поле буде центральним. Кінець кінцем у методі Хартрі для атомів ми завдяки введенню центральної симетрії замість системи диференціальних рівнянь в частинних похідних одержуємо систему звичайних диференціальних рівнянь для N радіальних функцій. Метод Хартрі, а особливо метод Фока, дає дуже високі за точністю результати¹.

¹ Див. Е. Кондон и Г. Шортли, loc. cit., гл. XIV, 9; В. А. Фок, Труды ГОИ 5 в. 51 (1931); В. А. Фок и М. И. Петрашень, ЖЭТФ, 4, 295 (1934). Ряд конкретних розрахунків див. в книзі Д. Хартри, Расчеты атомных структур, ИЛ, М., (1960).

Розвиток теорії в бік поліпшення основної апроксимації (38.1), тобто час-ткового відмовлення від повного розділення змінних, в основному зв'язаний з роботами Фока та його співпрацівників¹.

У зв'язку з розвитком машинної техніки обчислення за методами Хартрі і Фока суттєво полегшуються.

§ 39. Метод Томаса — Фермі

Для атомів та атомних систем, до складу яких входить досить велика кількість електронів, застосовується й інший наближений підхід, який можна назвати статистичним.

Статистична теорія атомів, молекул або кристалів заснована на розгляді системи електронів як виродженого електронного газу при абсолютному нулі температури. Підставою для цього є факт, що у складних атомах з великою кількістю електронів переважна більшість їх характеризується індивідуальними станами з великими квантовими числами і можливим є квазікласичне наближення з поняттям про «ячейки» фазового простору, відповідно до трактувки електронного газу за статистикою Фермі — Дірака. Оцінка відомого з статистичної фізики параметра виродження:

$$\frac{8\pi^3 h^3 n}{(2\pi mkT)^{3/2} 2^{7/2}} \quad (39.1)$$

де $n = \frac{N}{\Omega}$ — середня густина електронного газу (Ω — об'єм системи), приводить до того, що як для металів, де електронний газ утворюють зовнішні колективізовані електрони всіх атомів кристала, так і для атомів з багатьма електронами параметр виродження має великі значення при звичайних температурах і газ є повністю виродженим.

Як відомо, при низьких температурах кінетична енергія, а значить і тиск газу ферміонів, прямує не до нуля, а до скінченного граничного значення. Це випливає безпосередньо з принципу Паулі — у найнижчому квантовому стані поступального руху може перебувати лише одна частинка, друга частинка може займати тільки вищий стан, якщо не зважати на спін. При абсолютному нулі реалізуються енергетично найнижчі стани.

Розглянемо простір імпульсів з ячейками розміром $8\pi^3 h^3 / \Omega$. Коли основний стан частинок g -кратно вироджений, кожній ячейці відповідає g станів. Густина станів в просторі імпульсів буде $\nu = g\Omega / 8\pi^3 h^3$. N частинок розподіляється всередині сфери в просторі імпульсів, яка носить назву сфери Фермі, з густиною ν . Радіус цієї сфери p_{max} визначається з рівняння

$$\frac{4\pi}{3} p_{max}^3 \cdot \nu = \frac{4\pi}{3} \frac{g\Omega}{8\pi^3 h^3} p_{max}^3 = N, \quad (39.2)$$

звідки

$$p_{max} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{2\pi h}{g^{1/3}} n^{1/3} \quad (39.3)$$

і максимальна кінетична енергія

$$E_{k max} = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{4\pi^2 h^2}{mg^{2/3}} n^{2/3} \quad (39.4)$$

¹ В. А. Фок, М. Г. Веселов и М. И. Петрашень, ЖЭТФ, 10, 723 (1940).

Якщо газ зазнає сил, які описуються потенціальною енергією V , то максимальне значення повної енергії W буде

$$W = V + \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{4\pi^2 h^2}{mg^{2/3}} n^{2/3} \quad (39.5)$$

При рівновазі W повинно бути однаковим у всіх точках простору ($W = \text{const}$) і маємо

$$n = \frac{2^{5/2} gm^{3/2}}{4\pi^2 3h^3} (W - V)^{3/2}. \quad (39.6)$$

Значення цієї константи W визначається з умови

$$\int n d\tau = N, \quad (39.7)$$

де інтегрування поширене на весь об'єм газу. Формула (39.6) вірна лише для областей, де $W - V > 0$, а для областей, де $W - V < 0$, ми довизначаємо n як $n \equiv 0$. З цих міркувань можна прийти до уявлення про радіус атома чи границю металу.

Пригадавши ці загальні спiввiдношення теорiї виродженого фермi-газу ($T = 0$), покладемо для електронiв $g = 2$ i пiдрахуємо середню кiнетичну енергiю електронiв:

$$\bar{\bar{E}}_k = \frac{1}{N} \int E_k f \frac{2}{8\pi^3 h^3} \Omega dp_x dp_y dp_z, \quad \begin{cases} f = 1 & E_k \leq E_{k \max} \\ f = 0 & E_k > E_{k \max} \end{cases}. \quad (39.8)$$

Число квантovих станiв електронiв в об'ємi Ω з величиною iмпульсу в iнтервалi $p, p + dp$ дорiвнює

$$\frac{\Omega}{\pi^2 h^3} p^2 dp,$$

отже, маємо

$$\begin{aligned} \bar{\bar{E}}_k &= \frac{1}{2\pi^2 m h^3} \frac{\Omega}{N} \int_0^{p_{\max}} p^4 dp = \frac{3}{5} \frac{p_{\max}^2}{2m}, \\ \bar{\bar{E}}_k &= \frac{3}{5} E_{k \max}. \end{aligned} \quad (39.9)$$

На одиницю об'єму припадає кiнетична енергiя (для вiльного електронного газу):

$$n \bar{\bar{E}}_k = \kappa_k n^{5/3} \quad (39.10)$$

$$\kappa_k = 0,3(3\pi^2)^{2/3} e^2 a_H, \quad a_H = \frac{h^2}{me^2}. \quad (39.11)$$

Рiвняння Томаса — Фермi

Для загального виводу основного рiвняння методу будемо застосовувати варiацiйний принцип ¹. Ми розглядаємо в статистичнiй моделi атомнi системи так, що сукупнiсть електронiв трактується як вироджений електронний

¹ W. Lenz, Zs. f. Phys., 77, 713 (1932). Першi роботи дiв. E. Fermi, Rend. Lincei. 6, 602 (1927); 7, 726 (1928); Zs. f. Phys. 48, 73; 49, 550 (1928). L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927).

газ (при $T = 0$), причому електрони вважаються «розмазаними» по всьому об'ємі і ця «атмосфера», завдяки притяганню до ядер та взаємному відштовхуванню електронів, перебуває у рівновазі.

Визначимо енергію електронного газу для системи з багатьма електронами при наявності зовнішнього потенціального поля V_k , яке може бути полем довільного числа ядер та враховувати інші зовнішні поля. Розділмо об'єм на елементи dv — такі, щоб потенціал всередині цих елементів був практично сталим, але щоб у них містилась достатньо велика кількість електронів. Тоді всередині кожного елемента dv електрони можна розглядати як вільний електронний газ при $T = 0$.

На підставі цього повну кінетичну енергію електронів можна в доброму наближенні записати так:

$$E_k = \kappa_k \int n^{5/3} dv. \quad (39.12)$$

Потенціальну енергію електронів в елементі dv ми запишемо як суму двох частин, одна з яких дорівнює (густина заряду $\rho = -en$):

$$-enV_k \quad (39.13)$$

і описує взаємодію з ядрами та зовнішнім полем, а друга рівна

$$-enV_e, \quad \text{де} \quad V_e = -e \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv' \quad (39.14)$$

і описує взаємодію електронів. Тоді

$$E_p^k = - \int V_k endv, \quad E_p^e = -\frac{1}{2} \int V_e endv = \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv dv' \quad (39.15)$$

причому в члені E_p^e міститься і енергія «самодії» електрона самого на себе (як і в наближенні Хартрі з єдиним полем U).

Повна енергія $E = E_k + E_p$ буде рівною

$$E = \kappa_k \int n^{5/3} dv - e \int V_k ndv + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv dv'. \quad (39.16)$$

Розглянемо E як функціонал відносно n і запишемо варіацію повної енергії при додатковій умові

$$\int endv = eN. \quad (39.17)$$

Одержано варіаційне рівняння

$$\delta(E + V_0 Ne) = 0, \quad (39.18)$$

де V_0 — множник Лагранжа.

Оскільки

$$\delta E_k = \frac{5}{3} \kappa_k \int n^{2/3} \delta ndv, \quad \delta E_p^k = -e \int V_k \delta ndv,$$

$$\delta E_p^e = e^2 \int \frac{n(\vec{r}') \delta n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv dv' = -e \int V_e \delta n dv, \quad e \delta N = e \int \delta n dv,$$

то з (39.18) одержуємо рівняння

$$\int \left[\frac{5}{3} \kappa_k n^{2/3} - (V - V_0)e \right] \delta n dv = 0, \quad V = V_k + V_e, \quad (39.19)$$

з якого випливає, що

$$(V - V_0)e - \frac{5}{3} \kappa_k n^{2/3} = 0, \quad (39.20)$$

або

$$n = \sigma_0 (V - V_0)^{3/2}, \quad (39.21)$$

де

$$\sigma_0 = (3e/5\kappa_k)^{3/2}.$$

Якщо тепер застосувати рівняння Пуассона для зв'язку густини заряду і відповідного потенціалу, ми прийдемо до рівняння Томаса—Фермі:

$$\Delta(V - V_0) = 4\pi\sigma_0 e (V - V_0)^{3/2}. \quad (39.22)$$

Фізичний зміст множника Лагранжа V_0 з'ясовується при порівнянні формули (39.21) з формулою (39.6) при $g = 2$, звідки видно, що $-eV_0$ дорівнює максимальній енергії електрона.

З другого боку, оскільки електронна густина і границі системи визначаються з варіаційного принципу (39.18)

$$\delta E + V_0 e \delta N = 0, \quad (39.23)$$

а варіацію енергії можна виконати, змінюючи число електронів N , так що

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial N} \delta N = \mu \delta N, \quad (39.24)$$

то, порівнюючи останні два рівняння, матимемо

$$\frac{\partial E}{\partial N} = -eV_0, \quad (39.25)$$

звідки $-eV_0$ дорівнює хімічному потенціалу μ системи при $T = 0$.

Рівняння Томаса — Фермі — Дірака

У попередньому розгляді була врахована лише звичайна електростатична взаємодія. Можна вдосконалити теорію, взявши до уваги обмінну взаємодію¹. Проведемо відповідне розвинення теорії за варіаційним принципом². Обмінну енергію електронного газу при абсолютному нулі температури можна знайти таким чином³. Ми розглянемо дві групи електронів, що

¹ P. A. M. Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc., 26, 376 (1930).

² H. Jensen, Zs. f. Phys., 89, 713 (1934).

³ F. Bloch, Zs. f. Phys., 57, 545 (1929). Див. Г. Бете и А. Зоммерфельд, Електронная теория металлов, ОНТИ (1938), §27.

відрізняються напрямком спіну. Інакше кажучи, розглянемо систему N електронів, які займають $\frac{N}{2}$ двічі вироджених станів (по спіну). Для електронів одної групи обмінний інтеграл для пари електронів, що перебувають відповідно в індивідуальних станах ψ_j і ψ_l , дорівнює

$$A_{jl} = e^2 \int \frac{\rho_{jl}(\vec{r}) \bar{\rho}_{jl}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv dv'. \quad (39.26)$$

Для «вільних» електронів оберемо хвильові функції у вигляді хвиль де Бройля, нормованих на об'єм Ω :

$$\psi_j = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}_j \cdot \vec{r})} \quad (39.27)$$

і, відповідно,

$$\rho_{jl} = \frac{1}{\Omega} e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_l \cdot \vec{r})}. \quad (39.28)$$

Вираз

$$V_{jl}(\vec{r}) = \int \frac{\bar{\rho}_{jl}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv' \quad (39.29)$$

можна розглядати як потенціал, відповідний до розподілу заряду $\bar{\rho}_{jl}$ (для строгості всіх міркувань треба замість плоских хвиль під ψ_j розуміти відповідні власні диференціали, що задовільняють граничним умовам обернення в нуль на безмежності), і записати рівняння Пуассона:

$$\Delta V_{jl}(\vec{r}) = -4\pi \rho_{jl}(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\Omega} e^{-i(\vec{k}_j - \vec{k}_l \cdot \vec{r})}. \quad (39.30)$$

Звідси підстановка

$$V_{jl} = a e^{-i(\vec{k}_j - \vec{k}_l \cdot \vec{r})}$$

дає зразу, що

$$a = \frac{4\pi}{\Omega} \frac{1}{|\vec{k}_j - \vec{k}_l|^2}.$$

Отже,

$$V_{jl}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{|\vec{r}_j - \vec{k}_l|^2} \bar{\rho}_{jl}(\vec{r}) \quad (39.31)$$

і обмінний інтеграл

$$A_{jl} = e^2 \int \rho_{jl}(\vec{r}) V_{jl}(\vec{r}) dv = \frac{4\pi e^2}{\Omega |\vec{k}_j - \vec{k}_l|^2}. \quad (39.32)$$

Оскільки $h\vec{k}_i = \vec{p}_i$ де \vec{p}_i - імпульс i -го електрона, то

$$A_{jl} \frac{4\pi e^2 h^2}{\Omega |\vec{p}_j - \vec{p}_l|^2}. \quad (39.33)$$

Повну обмінну енергію одної групи електронів (з паралельними спінами) ми одержимо, вираховуючи вираз

$$-\frac{1}{2} \sum_{j,l} A_{jl}$$

де сума береться по всіх можливих j та l . Для цього запишемо:

$$|\vec{p}_j - \vec{p}_i|^2 = p_j + p_l - 2p_j p_l \cos \vartheta$$

і введемо в просторі імпульсів полярну систему координат з віссю, спрямованою вздовж вектора \vec{p}_j . Кількість електронів одної групи, для яких величина імпульсу лежить в інтервалі $p_l, p_l + dp_l$, а напрямок імпульсу в межах $\vartheta, \vartheta + d\vartheta$, є рівною

$$\frac{\Omega}{4\pi^2 h^3} p_l^2 dp_l \sin \vartheta d\vartheta.$$

Коли ми тепер суму по l заступимо інтегруванням, то одержимо

$$\begin{aligned} -\sum_{l=1}^{N/2} A_{jl} &= -\frac{e^2}{\pi h} \int_0^{p_{\max}} p_l^2 dp_l \int_0^\pi \frac{\sin \vartheta d\vartheta}{p_j^2 + p_l^2 - 2p_j p_l \cos \vartheta} = \\ &= -\frac{e^2}{2\pi h} \left(\frac{p_{\max}^2 - p_j^2}{p_j} \ln \frac{p_{\max} + p_j}{p_{\max} - p_j} + 2p_{\max} \right), \end{aligned} \quad (39.34)$$

де p_{\max} – максимальний імпульс електрона.

Виконуючи в такий же спосіб підсумування по j , одержимо для повної обмінної енергії одної групи

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum_{jl} A_{jl} &= -\frac{e^2 \Omega}{8\pi^3 h^4} \int_0^{p_{\max}} \left(\frac{p_{\max}^2 - p_j^2}{p_j} \ln \frac{p_{\max} + p_j}{p_{\max} - p_j} + 2p_{\max} \right) p_j^2 dp_j = \\ &= -\frac{e^2 \Omega}{8\pi^3 h^4} \left[\frac{1}{4} (p_j^2 - p_{\max}^2) \ln \frac{p_{\max} - p_j}{p_{\max} + p_j} + \frac{1}{2} (p_{\max}^3 p_j + p_{\max} p_j^3) \right]_{p_j=0}^{p_j=p_{\max}} \end{aligned} \quad (39.35)$$

Після обчислення, подвоюючи вираз, ми матимемо для обмінної енергії в обох групах¹

$$A = -\frac{e^2 \Omega}{4\pi^3 h^4} p_{\max}^4 \quad (39.36)$$

або, підставляючи значення p_{\max} (39.3) при ($g = 2$),

$$A = -\kappa_a n^{4/3} \Omega, \quad \kappa_a = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2. \quad (39.37)$$

¹ Ми не виключали «власноенергетичних» членів A_{ii} , бо вони саме компенсують «власноенергетичні» члени в кулонівській взаємодії, як це вже з'ясувалось при розгляді рівнянь Фока.

На підставі одержаних результатів ми можемо застосувати розгляд, аналогічний прийнятому для кінетичної енергії, а саме: для обмінної енергії електронного газу записати вираз

$$E_a = -\kappa_a \int n^{4/3} dv, \quad (39.38)$$

а для повної енергії —

$$E = E_k + E_p + E_a. \quad (39.39)$$

Оскільки

$$\delta E_a = -\frac{4}{3}\kappa_a \int n^{1/3} \delta n dv,$$

ми одержуємо з варіаційного принципу рівняння

$$(V - V_0)e - \frac{5}{3}\kappa_k n^{2/3} + \frac{4}{3}\kappa_a n^{1/3} = 0. \quad (39.40)$$

Звідси випливає формула

$$n = \sigma_0[(V - V_0 + \tau_0^2)^{1/2} + \tau_0]^3, \quad (39.41)$$

де

$$\tau_0 = \left(\frac{4\kappa_a^2}{15\kappa_k e} \right)^{1/2}.$$

Зауважимо, що при розв'язанні квадратного рівняння відносно $n^{1/3}$ (39.40) треба, з огляду на додатну означеність густини n , обирати знак плюс перед коренем квадратним. У зв'язку з рівнянням Пуассона ми одержуємо рівняння Томаса—Фермі—Дірака:

$$\Delta(V - V_0 + \tau_0^2) = 4\pi\sigma_0 e[(V - V_0 + \tau_0^2)^{1/2} + \tau_0]^3 \quad (39.42)$$

Запровадження обмінної енергії є необхідним для більш-менш послідовної теорії. Дійсно, у нульовому наближенні повну хвильову функцію системи, яка складається з розглянутих двох груп електронів, можна записати так¹:

$$\psi = \psi_a^{(1)} \cdot \psi_a^{(2)} \quad (N \text{ парне число}) \quad (39.43)$$

$$\psi_a^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{N}{2}\right)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\psi_1(2)\dots\psi_1\left(\frac{N}{2}\right) \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \psi_{\frac{N}{2}}(1)\psi_{\frac{N}{2}}(2)\dots\psi_{\frac{N}{2}}\left(\frac{N}{2}\right) \end{vmatrix} \quad (39.44)$$

$$\psi_a^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{N}{2}\right)!}} \begin{vmatrix} \psi_1\left(\frac{N}{2}+1\right)\psi_1\left(\frac{N}{2}+2\right)\dots\psi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \psi_{\frac{N}{2}}\left(\frac{N}{2}+1\right)\psi_{\frac{N}{2}}\left(\frac{N}{2}+2\right)\dots\psi_{\frac{N}{2}}(N) \end{vmatrix} \quad (39.45)$$

де індивідуальні функції є функціями лише координат центрів ваги електронів. Звідси ми бачимо, що імовірність того, що два електрони з паралельними спінами будуть в одному і тому самому місці, дорівнює нулеві;

¹ В. А. Фок, Zs. f. Phys., 61, 126 (1930).

тобто електрони з паралельними спінами відштовхуються. Це відштовхування є додатковим до «звичайного» електростатичного і, як ми зазначали, є наслідком квантовомеханічної трактовки. Отже, обмінна енергія повинна зменшувати електростатичну енергію, порівнюючи з тою, яка була б при рівномірному розподілі електронів з паралельними спінами¹.

Зв'язок обмінних членів з кореляцією ілюструється рисунком 29, на якому зображена відносна імовірність перебування двох електронів з сукупності n вільних електронів на віддалі r один від одного (r_s — радіус сфери, рівної об'єму, що припадає на один електрон, спіни паралельні).

В розглядуваному наближенні електрони з антипаралельними спінами належали до різних квазінезалежних груп. Але в наступному наближенні це положення повинно змінитись.

Наше вихідне мультиплікативне наближення, яке зводить проблему N електронів до одноелектронних проблем, містить у собі недолік, який не дає можливості правильно врахувати кореляцію в русі електронів.

У методі Хартрі імовірність перебування електрона в даному місці визначається середнім розподілом заряду інших електронів, і кореляція, про яку йде мова, у ньому зовсім випадає. У методі Фока обмінні члени враховують кореляцію для електронів з паралельними спінами, але для електронів з антипаралельними спінами ефект кореляції не охоплюється.

Кореляційна поправка для електронів з антипаралельними спінами для моделі вільних електронів була досліджена Вігнером², і відповідний енергетичний член в задовільному наближенні при великих густинах електронів має вигляд:

$$E_\omega = - \int g(n^{1/3}) n dv, \quad (39.46)$$

де

$$g(n^{1/3}) = \frac{a_1 n^{1/3}}{a_2 + n^{1/3}}, \quad a_1 = 0,05647 \frac{e^2}{a_H}, \quad a_2 = 0,1216 \frac{1}{a_H}.$$

В загалі кажучи, проблеми кореляції дуже складні і кореляції обох типів не є незалежними. Обмінні члени повинні бути зменшені за величиною, бо кореляція в положеннях електронів з антипаралельними спінами впливає на кореляцію електронів з паралельними спінами, і навпаки.

Врахування «кореляційної енергії» в статистичній теорії є, таким чином, складним³.

¹ В загалі кажучи, знак обмінного інтеграла залежить від конкретного виду індивідуальних функцій (див. далі), але коли всі індивідуальні функції є розв'язками одної і тої самої задачі на власні значення, як це має місце в нашому випадку, коли взаємодія є збуренням і ми оперуємо функціями вільних електронів, він завжди додатний

² E. Wigner, Phys. Rev., 46, 1002 (1934); Trans. Far. Soc., 34, 678 (1938); див. також E. Wigner, F. Seitz, Phys. Rev., 46, 509 (1934); Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, ГИТГЛ (1940), §76.

³ Пряме врахування E_ω вперше запроваджено у статистичній теорії атомів Гамбошем P. Gombas, Zs. f. Phys., 121, т. 23 (1943).

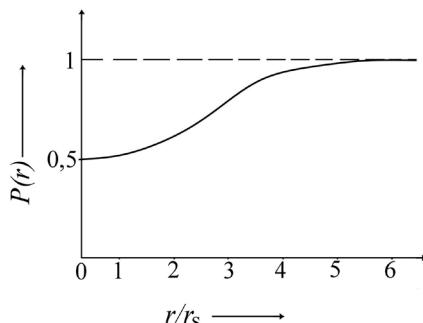


Рис. 29.

Систематичний виклад статистичної теорії виходить за межі наших можливостей і може бути знайдений у фундаментальній книзі П. Гамбоша¹.

Повертаючись зараз до найпростішої форми теорії, а саме — до схеми Томаса—Фермі без урахування всіх кореляційних ефектів, розглянемо нейтральний атом.

Вважаючи, що N електронів атома розподілені сферично-симетрично, ми можемо записати рівняння (39.22) так:

$$\frac{d^2(V - V_0)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}(V - V_0) = 4\pi\sigma_0 e(V - V_0)^{3/2} \quad (39.47)$$

З формули (39.21) випливає, що при $V = V_0$ густота електронів $n = 0$, таким чином, умова $V = V_0$ визначає границю атома. Для нейтрального атома $V_0 = 0$, бо центрально-симетричний розподіл зарядів з сумарним зарядом, рівним нулеві, не створює зовнішнього поля. Для іонів ми мали б додатне значення

$$V_0 = \frac{(Z - N)e}{r_0},$$

де r_0 — граничний радіус іона.

Рівняння (39.47) для нейтрального атома можна переписати так:

$$\frac{d^2}{dr^2}(rV) = 4\pi\sigma_0 e \frac{1}{r^{1/2}}(rV)^{3/2}. \quad (39.48)$$

Якщо тепер ввести безрозмірну змінну

$$\chi = \frac{r}{\mu}, \quad (39.49)$$

де

$$\mu = \frac{1}{(4\pi\sigma_0)^{2/3} e Z^{1/3}} = \frac{0,8853 a_H}{Z^{1/3}}, \quad (39.50)$$

а замість rV — безрозмірну функцію

$$\chi(x) = \frac{r}{Ze} V, \quad (39.51)$$

то рівняння Т. Ф. прийме вигляд

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{\chi^{3/2}}{x^{1/2}} \quad (39.52)$$

З граничних умов для потенціалу V

$$\lim_{r \rightarrow 0} (rV) = Ze, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} (rV) = 0$$

випливають умови для функції χ :

$$\lim_{x \rightarrow 0} \chi = 1 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \chi = 0. \quad (39.53)$$

¹ П. Гамбош, Статистическая теория атома и ее применения. ИЛ, 1951.

Для густини електронів в атомі матимемо формулу

$$n = \frac{Z}{4\pi\mu^3} \left(\frac{\chi}{x}\right)^{3/2}. \quad (39.54)$$

Рівняння (39.52) розв'язується чисельно і функція $\chi(x)$ табулюється. У моделі Т. Ф. розподіл густини заряду в різних атомах є подібним, характеристичним параметром довжини є μ . Можна твердити, таким чином, що більшість електронів в атомі з номером Z перебуває на віддалі від ядра порядку $Z^{-1/3}$ (в атомних одиницях).

В теорії Т. Ф. «радіус» атома дорівнює безмежності, бо функція χ обертається в нуль лише на безмежності, як випливає з граничних умов і нейтральності атома в цілому.

У наближенні Т. Ф. Д. маємо інше положення. З формулі (39.41) видно, що n ніде в нуль не обертається, тому повинна існувати скінченна границя атома з радіусом r_0 , на якій гранична густина є скінченою, а поза нею доозначена як тотожний нуль. За Іенсеном¹ граничний радіус r_0 та гранична густина $n(r_0)$ визначаються з умови $\frac{dE}{dr_0} = 0$, а E в теорії Т. Ф. Д. визначається формулою (39.39) і в теорії Т. Ф. формулою (39.16), де інтегрування ведуться по сфері радіуса r_0 .

На рис. 30 подане порівняння статистичного радіального розподілу електронів $D = 4\pi nr^2$ в атомі аргону за Томасом—Фермі (крива А) та Ленцем і Іенсеном (Т. Ф. Д.) (крива В) з розподілом за Хартрі (крива С). Тут r задано в одиницях a_H , а D в одиницях $1/a_H$.

Рівняння Томаса—Фермі стає непридатним на дуже малих віддалях від ядра, у зв'язку з тим, що на цих віддалях не виконуються умови, необхідні для законності квазікласичного наближення, яке лежить в основі статистичного методу. Легко бачити, що чим більше Z , тим більш точним є метод.

§ 40. Заключні зауваження до теорії атомів

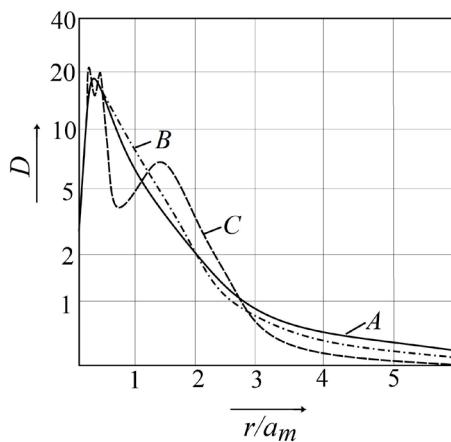
Досі при розгляді атомних рівнів ми вважали ядро атома нерухомим. В дійсності рух ядра треба враховувати і відповідні поправки внести в попередні розрахунки.

Врахування руху ядра

Нехай маса ядра M та координати його — x_0, y_0, z_0 . Координати n електронів атома позначимо, відповідно, $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$. Запровадимо координати центра ваги системи

$$X = \frac{1}{M + nm} (Mx_0 + mx_1 + \dots + mx_n) \quad (40.1)$$

¹ H. Jensen, Zs, f. Phys., 93, 232 (1935). Див. П. Гамбош, Статистическая теория атома и ее применения.



i, відповідно, Y, Z та відносні координати електронів

$$\xi_i = x_i - x_0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (40.2)$$

i, відповідно, η_i та ζ_i . Легко бачити, що

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial X} \frac{m}{M + nm} + \frac{\partial}{\partial \xi_i} \quad (i = 1, \dots, n), \quad (40.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_0} = \frac{\partial}{\partial X} \frac{m}{M + nm} - \frac{\partial}{\partial \xi_1} - \dots - \frac{\partial}{\partial \xi_n}. \quad (40.4)$$

У загальне рівняння Шредінгера, в якому врахований рух ядра, входить такий вираз (x — частина оператора кінетичної енергії системи):

$$\begin{aligned} & -\frac{h^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} - \frac{h^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \dots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} \right) = \\ & = -\frac{h^2}{2(M + nm)} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{h^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} - \frac{h^2}{2M} \sum_{i,k} \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_k}. \end{aligned} \quad (40.5)$$

Відокремлюючи рух центра ваги за загальним методом, ми одержимо рівняння Шредінгера

$$\left[\frac{h^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{h^2}{2M} \sum_{i,k=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_k} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i \partial \eta_k} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_k} \right) + E - V \right] \Phi = 0. \quad (40.6)$$

Другий член в лівій частині рівняння є шуканою поправкою на рух ядра і приводить до поправки до власного значення енергії, пропорційної до m/M .

Одержане рівняння легко перетворити, розбиваючи суму у другому члені окремо на частини з $i = k$ та $i \neq k$ та вводячи ефективну масу електрона

$$\mu = \frac{mM}{M + m}, \quad (40.7)$$

$$\left[\frac{h^2}{2\mu} \sum_i \Delta_i + \frac{h^2}{M} \sum_{i < k} \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_k} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i \partial \eta_k} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_k} \right) + E - V \right] \Phi = 0. \quad (40.8)$$

Ми бачимо, що врахування руху ядра змінює розглянуте раніше рівняння Шредінгера для багатоелектронного атома так, що замість маси електрона m з'являється «ефективна» маса μ та новий член рівняння, який можна трактувати як збурення. Цей член змінює енергію атома на величину

$$\Delta E_2 = -\frac{h^2}{M} \sum_{i < k} \int \bar{\Phi} \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_k} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i \partial \eta_k} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_k} \right) \Phi d\tau. \quad (40.9)$$

Для одноелектронних атомів (наприклад, для атома водню) ΔE_2 відсутнє і відмінність від рівняння, з яким ми працювали раніше, полягатиме лише в тому, що замість маси електрона m буде фігурувати μ , яке має зміст приведеної маси системи електрон — ядро. Отже, врахування руху ядра в теорії водню полягатиме в тому, що для енергії атомного стану, записаної у

«рідбергах», треба замість сталої Рідберга для нескінченої маси ядра R_∞ покласти число Рідберга для скінченої маси ядра

$$R_M = R_\infty \frac{M}{M+m} \approx R_\infty \left(1 - \frac{m}{M}\right), \quad (40.10)$$

інакше кажучи, до терма, обчисленого для нерухомого ядра E_∞ , треба додати поправку

$$\Delta E_1 = -\frac{m}{M} E_\infty. \quad (40.11)$$

При цьому частоти всіх спектральних ліній атома зменшуються в однаково-му відношенні: $(1 - \frac{m}{M})$.

Поправка ΔE_2 , яка виникає для атомів з кількома електронами, є різною для різних станів. Коли б електрони рухались цілком незалежно один від одного і власна функція атома була просто добутком «індивідуальних» функцій $\psi_i(i)$

$$\Phi = \prod_{i=1}^n \psi_i(i), \quad (40.12)$$

то ΔE_2 дорівнювало би нулеві. Дійсно, вираз (40.9) в атомних одиницях після інтегрування по частинах записується так:

$$\Delta E_2 = \frac{m}{M} \sum_{i < k} \int (\vec{\nabla}_i \bar{\Phi} \vec{\nabla}_k \Phi) d\tau. \quad (40.13)$$

а підстановка (40.12) дає

$$\Delta E_2 = \frac{m}{M} \sum_{i < k} \int d\tau_i \bar{\psi}_i \vec{\nabla} \psi_i \int d\tau_k \bar{\psi} \vec{\nabla} \psi_k = 0, \quad (40.14)$$

бо середнє значення імпульсу зв'язаного електрона в довільному напрямку x

$$\int \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x} d\tau$$

дорівнює нулеві.

Отже, ΔE_2 зв'язане з кореляцією в русі електрона. Цей зв'язок легко пояснюється. Якби електрони рухалися в однаковому напрямку, то для зрівноважування руху електронів ядро повинно було би рухатись швидше ніж тоді, коли рух електронів є незалежним або, наприклад, попарно протилежним.

Кореляція в русі електронів, як ми зазначали раніше, виникає з двох причин: в зв'язку з принципом Паулі (обмінний ефект) та через електростатичну взаємодію («кореляційний» ефект). Вклад другого ефекту є малим порівнюючи з першим, і вони взагалі взаємно зв'язані.

Ми зупинимось лише на ефекті обміну, нехтуючи «кореляційним» ефектом¹. Розглянемо атом гелію і запишемо:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(1)\psi_2(2) \pm \psi_2(1)\psi_1(2)), \quad (40.15)$$

¹ Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, ОНТИ (1935), §§17, 21.

де ψ_1 та ψ можна вважати визначеними за методом Хартрі.

Підстановка (40.15) у (40.13) приводить до формули

$$\Delta E_2 = \frac{m}{M} \int \vec{\nabla} \bar{\psi}_1(1) \bar{\psi}_2(2) [\psi_1(1) \vec{\nabla} \psi_2(2) \pm \psi_2(1) \vec{\nabla} \psi_1(2)] d\tau_1 d\tau_2, \quad (40.16)$$

звідки, враховуючи, що

$$\int \psi \vec{\nabla} \bar{\psi} d\tau = 0,$$

одержуємо

$$\Delta E_2 = \pm \frac{m}{M} \left| \int \vec{\nabla} \bar{\psi}_1 \cdot \psi_2 d\tau \right|^2, \quad (40.17)$$

де верхній знак належить до парагелію, а нижній до ортогелію.

Вираз (40.17) формально визначає імовірність оптичного (дипольного) переходу з одного зайнятого електронного стану до іншого. Таким чином, поправка ΔE_2 додається лише тоді, коли обидва зайняті електронні стани комбінують один з одним.

Ми бачимо, що у випадку гелію енергія паратерма зростає, а ортогелію зменшується. Це можна інтерпретувати так, що в парастанах обидва електрони в основному рухаються в однаковому напрямку, а в ортостанах навпаки.

Знайдена поправка практично важлива для визначення ефекту ізотопії в спектрах, оскільки поправка на масу для різних ізотопів є різною¹.

Періодична система елементів Менделєєва

Викладені у попередніх параграфах правила систематики атомних спектрів, сформульовані, на основі прийнятих наближень, можна доповнити емпіричним правилом Гунда².

Справа в тому, що енергії атомних термів з різними L та S при однаковій електровінній конфігурації є різними. Ця відміна обумовлена електростатичною взаємодією електронів. Правило Гунда дає якісну характеристику взаємного розташування таких термів. Мінімальною енергією володіє терм з найбільшим можливим при даній електронній конфігурації значенням S та найбільшим, можливим при даному S , значенням L . Вимога максимальності S зв'язана з кореляцією в русі електронів, яка приводить до зменшення енергії електростатичного відштовхування

Загальні положення систематики атомних спектрів дозволяють розглянути закономірності в послідовному заповненні оболонок атомів і з'ясувати природу періодичного закону Менделєєва. Для цього ми будемо розглядати електрони в атомі як квазінезалежні (наближення центрального поля) і приймемо, що кожний наступний елемент відрізняється від попереднього тим, що до ядра атома додається один протон (і відповідна кількість нейtronів), тобто заряд ядра збільшується на одиницю, та до електронної хмари атома додається один електрон. Кожний електрон в атомі ми можемо, в наближенні центрального поля, характеризувати квантовими числами n, l, m, m_s , де $n = 1, 2, \dots, l \leq n - 1; m = 0, \dots \pm (l - 1); m_s = \pm \frac{1}{2}$.

¹ Див. докладніше Г. Бете, loc. cit., §21 с. випадок ізотопів Li, а також Е. Кондон і Г. Шортли, loc. cit., гл. XVIII.

² F. Hund, Linienspektren und periodisches System, Berlin (1927); Zs. f. Phys. 33, 345 (1925).

У зв'язку з принципом Паулі в кожній електронній оболонці атома (яка визначається квантовим числом n) може бути максимум

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2 \quad (40.18)$$

електронів, які можна розмістити в n групах з максимальним числом $2(2l+1)$ в кожній.

Вживаючи рентгеноскопічне позначення термів, будемо говорити так. При $n = 1$ ми маємо K -оболонку з максимальним числом електронів, рівним 2. K -оболонка є заповненою у атома гелію (ми маємо на увазі нормальні стани атомів), і в першому періоді періодичної системи є лише два атоми: Н та Не. З атома Li починає заповнюватись L -оболонка ($n = 2$), у якій є два s -електрони та $2(2 \cdot 1 + 1) = 6$ p -електронів; заповнення 8-електронної L -оболонки здійснюється у Ne, яким закінчується другий період системи. Наступна M -оболонка ($n = 3$) містить всього 18 станів (у згоді з (40.18)). Сукупність станів з $l = 0$ та $l = 1$, аналогічна L -оболонці, є заповненою у $A\gamma$, на якому закінчується третій період. В наступному елементі K ми маємо не продовження заповнення M -оболонки, а початок заповнення наступної N -оболонки ($n = 4$). Завдяки неодноразово підкреслюваному раніше факту залежності енергії від обох квантових чисел n та l , ми маємо тут, що $E_{40} < E_{32}$ і одержуємо структуру, подібну до Na.

Деякі властивості атомів і передусім їх хімічні властивості залежать від структури периферії електронної хмари. Закон періодичності хімічних властивостей елементів Менделєєва безпосередньо зв'язаний з однаковою структурою зовнішніх електронних оболонок відповідних атомів. Атоми інертних газів: Ne, Ar, Kr, Xe, Rn мають однакові зовнішні оболонки по 8 електронів. Ці конфігурації є стійкими, що обумовлює їх хімічну інертність. У випадку гелію ми теж маємо стійку конфігурацію, але з двома електронами.

Лужні метали мають один s -електрон поза оболонкою інертного газу (терм ${}^2S_{1/2}$), лужно-земельні метали мають два електрони поза оболонкою інертного газу.

З ходу ефективної потенціальної енергії для електронів в різних станах в тяжких атомах випливає, що в s - та p -станах електрони в середньому перебувають на однаковій віддалі від ядра, у випадку d - і особливо f -станів електрон перебуває головним чином близьче до ядра, ніж у s і p -станах. У зв'язку з цим при заповненні $4f$ -станів у так званих рідкоземельних елементів периферія атома визначається в основному попередньо заповненими станами і додаткові $4f$ електрони практично не змінюють хімічних властивостей. Це пояснює хімічну подібність всіх рідкоземельних елементів. Група рідкоземельних елементів, яка починається з La (лантаніди), теж характеризується порушеннями послідовності в заповненні оболонок у зв'язку з конкуренцією між станами $4f$, $5d$ та $6s$.

Група, децьо подібна до рідкоземельної, починається з Ac (актиніди). Вона суттєво доповнена за останні роки новими трансурановими елементами (див. таблицю елементів). Просте застосування методу Томаса—Фермі може нам дозволити визначити атомні номери елементів, у яких вперше з'являються електрони з відповідним l ¹. Відомо, що p -електрони появляються вперше

¹ Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, §70.

у $B(Z = 5)$, d -електрони — у $Sc(Z = 21)$, а f -електрони — у $Ce(Z = 58)$. Дійсно, ефективну потенціальну енергію електрона з квантовим числом l можна записати так:

$$U_l(r) = -V(r) + \frac{h^2(l+1/2)^2}{2r^2m}, \quad (40.19)$$

де $V(r)$ є потенціалом Томаса—Фермі, а у другому члені у згоді з квазі-класичним наближенням покладено $(l+1/2)^2$ замість $l(l+1)$ (див. (21.30)). Повна енергія електрона, зв'язаного в атомі, повинна бути від'ємною, тому $U_l(r)$ не може бути додатньою для всіх r .

Якщо зафіксувати l і змінювати Z , то виявиться, що при малих Z для всіх r $U_l(r) > 0$, але зі збільшенням Z настане момент, коли крива $U_l(r)$ дотикається осі абсцис, а при більших Z вже матимемо область, де $U_l(r) < 0$. Таким чином, умова появі електрона з даним l буде мати вигляд

$$\begin{cases} U_l(r) = 0 \\ \frac{dU_l(r)}{dr} = 0. \end{cases} \quad (40.20)$$

Підставляючи в ці рівняння вираз для $U_l(r)$, в якому $V(r)$ задається формuloю (39.51), ми одержимо систему умов, записану через функцію $\chi(x)$, з якої випливає рівняння для χ :

$$\frac{d\chi(x)}{dx} = -\frac{\chi(x)}{x}. \quad (40.21)$$

Знаючи розв'язок рівняння Томаса—Фермі, можна чисельно розв'язати (40.21) і знайти χ . Після цього з одного з рівнянь системи умов (40.20) обчислюється відповідне Z як функція від l . Наблизено одержується

$$Z = 0,155(2l+1)^2. \quad (40.22)$$

Коли покласти замість коефіцієнта 0,155 множник 0,17, ми одержимо формулу, яка при умові заокруглення чисел до найближчого цілого дає точні результати.

Рентгенівські спектри

Характеристичні спектри рентгенівських променів виникають внаслідок переходів між сильно збудженими станами атомів, які відповідають конфігураціям, де з одної з внутрішніх заповнених оболонок нормального стану атома електрон переведено у зовнішні оболонки. Ці збуджені стани атомів є квазістаціонарними, але з досить великим часом життя. Відповідні дискретні рівні називаються рентгенівськими термами.

Той факт, що рентгенівська спектроскопія має справу з кристалами, не має суттєвого значення, бо енергія в рентгенівському спектрі багато більша, ніж енергія взаємодії атомів кристала, і, отже, рентгенівський спектр кристала в першому наближенні можна розглядати як спектр, обумовлений окремими атомами.

Рентгенівські терми класифікують, зазначаючи, з якої оболонки усунено електрон, куди саме при цьому його переведено — не має практичного значення в першому наближенні

Заповнена оболонка (n, l) має певний момент, рівний нулю. Після усунення з неї одного електрона вона набуває моменту j , який може приймати значення $l \pm 1/2$. Отже, рівні можна було би позначити відповідно символами:

$$1s_{1/2}, 2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, 3s_{1/2}, 3p_{1/2}, 3p_{3/2}, 3d_{3/2}, 3d_{5/2}, \dots$$

Але прийняті позначення інші. Відповідно маємо:

$$K, L_1, L_{II}, L_{III}, M_I, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V, \dots$$

у згоді з застосованим раніше позначенням оболонок за головним квантовим числом n .

Зручно бувас оперувати поняттям «дірки» замість того, щоб говорити про переходи електрона. Так K -серія рентгенівського спектра одержується при переходах з K -рівня на всі нижчі (з виконанням правил відбору $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$). Лінія K_{α_1} відповідає переходу з рівня K на рівень L_{III} . При цьому електрон з оболонки $2p$ переходить у оболонку $1s$, тобто переходу $K \rightarrow L$ відповідає переход електрона з L -оболонки на K -оболонку. Зручно цю обернену відповідність для електрона замінити прямою для вакансії («дірки») — дірка переходить з K -оболонки до L -оболонки.

Якщо ми нехтуватимемо впливом зовнішніх електронів, ми одержимо теорію рентгенівських спектрів як теорію одноелектронних спектрів. «Квазіводнева» теорія з урахуванням екрانування дає задовільні результати. У зв'язку з цим ми одержуємо залежність рентгенівських термів в першому наближенні лише від n , що ілюструється тим, що рівні з однаковим n є близькими і віддалені досить далеко від груп рівнів з іншими n . Врахування релятивістських ефектів приводить, так само як і в теорії водневих спектрів, до розщеплення рівнів з різними j (L_I та L_{II} від L_{III} , M_I та M_{II} від M_{III} та M_{IV}) — відповідно до релятивістських дублетів. Розділення рівнів з різними l при однакових j (L_I від L_{II} , M_I від M_{II}) відповідає дублетам центрального поля — дублетам екранування¹.

¹ Більш докладну теорію рентгенівських спектрів див. Кондон и Шортли, loc. cit., гл. XII, §9, 10. А. Зоммерфельд. Строение атома и спектры, I, гл. IV, V.

Розділ XII

Молекули

§ 41. Адіабатичне наближення

Молекули та більш складні системи, включаючи кристали, є сукупностями електронів і ядер, що взаємодіють між собою. У деяких випадках, особливо в теорії кристалів, систему можна розглядати як сукупність електронів та атомних залишків, які складаються з ядер і міцно зв'язаних з ними внутрішніх електронів. Так чи інакше, послідовний розгляд складних атомних утворень веде нас до поділу системи на дві частини — легку підсистему, що складається з електронів, і важку підсистему атомних ядер чи додатних іонів. Саме той факт, що одна з підсистем є важкою у порівнянні з другою, дозволяє нам розвинути наближений підхід до розв'язування проблем опису стану багатоатомних систем¹.

Розглянемо багатоатомну систему, яка складається з N «ядер» та l електронів, при умові врахування лише кулонівських взаємодій. Гамільтоніан такої системи матиме вигляд

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \Delta_{R_i} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^l \Delta_{r_j} + V(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N; \vec{r}_1 \dots \vec{r}_l), \quad (41.1)$$

де V — повна кулонівська енергія ядер та електронів. Введемо позначення

$$H_0(\vec{r}, \vec{\nabla}_r, \vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \Delta_{r_j} + V(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N; \vec{r}_1 \dots \vec{r}_l), \quad (41.2)$$

так, що

$$H = H_0 + T_N, \quad T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{M_i} \Delta_{R_i}.$$

Оскільки кінетична енергія ядер, репрезентована оператором T_N , завдяки великій масі ядер, звичайно мала, можна H_0 тлумачити як нульове наближення до дійсного гамільтоніана і шукати розв'язок проблеми за теорією збурень, вважаючи T_N збуренням. Сам гамільтоніан H_0 можна розглядати як гамільтоніан системи електронів при закріплених ядрах.

Приймемо за малий безрозмірний параметр величину

$$\kappa = \left(\frac{m}{M_0} \right)^{1/4} \quad (41.3)$$

¹ Ми йдемо за викладом книги М. Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958, §14, прилож. VII, VIII.

де M_0 може бути будь-якою з мас ядер, наприклад найбільшою, або середнім значенням маси ядер. Покладемо далі

$$T_N = \kappa^4 H_1, \quad \text{де} \quad H_1 = - \sum_i \left(\frac{M_0}{M_i} \right) \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{R_i}; \quad (41.4)$$

тоді

$$H = H_0 + \kappa^4 H_1.$$

Рівняння Шредінгера має вигляд

$$(H - E)\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = 0.$$

Припустимо, що рівняння Шредінгера для електронного руху в полі фіксованих ядер

$$(H_0 - E^0)\varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{R}_1) = 0$$

розв'язане. E^0 та φ залежать від координат ядер \vec{R} , як від параметрів:

$$E^0 = \Phi_n(\vec{R}), \quad \varphi = \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}),$$

де n — електронне квантове число.

Розглядаючи ці величини як відомі для деякої ядерної конфігурації \vec{R}^0 та для всіх сусідніх, спробуємо розв'язати точне рівняння, припускаючи, що рух ядер обмежений малим оточенням $\vec{R}_1^0, \dots, \vec{R}_N^0$ та що всі $\vec{R} - \vec{R}^0$ можна вважати малими величинами. Відповідно покладемо

$$\vec{R}_i - \vec{R}_i^0 = \kappa \vec{u}_i, \quad (41.5)$$

де \vec{u}_i розглядатимемо як ядерні координати. Ми побачимо, що метод збурень може бути послідовно проведений лише при відповідному доборі конфігурації \vec{R}^0 . Маючи на увазі, що далі ми діянимо за теорією збурень, запишемо розклади:

$$\begin{aligned} \Phi_n(\vec{R}) &= \Phi_n(\vec{R}^0 + \kappa \vec{u}) = \Phi_n^0 + \kappa \Phi_n^1 + \kappa^2 \Phi_n^2 + \dots \\ \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) &= \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}^0 + \kappa \vec{u}) = \varphi_n^0 + \kappa \varphi_n^1 + \kappa^2 \varphi_n^2 + \dots \end{aligned} \quad (41.6)$$

Зауважимо, що величини зі значком 0 не залежать від \vec{u} , зі значком 1 — лінійні в \vec{u} , зі значком 2 — квадратичні і т. д. Запишемо далі:

$$H_0 = H_0(\vec{r}, \vec{\nabla}_r, \vec{R}) = H_0(\vec{r}, \vec{\nabla}_r, \vec{R}^0 + \kappa \vec{u}) = H_0^0 + \kappa H_0^1 + \kappa^2 H_0^2 + \dots, \quad (41.7)$$

де величини H_0^r є операторами по відношенню до координат електронів та однорідними функціями порядку r від \vec{u} . Підставляючи розклади у незбурене рівняння та прирівнюючи члени однакового порядку по κ , одержуємо систему

$$(H_0^0 - \Phi_n^0)\varphi_n^0 = 0, \quad (41.8a)$$

$$(H_0^0 - \Phi_n^0)\varphi_n^1 = -(H_0^1 - \Phi_n^1)\varphi_n^0, \quad (41.8b)$$

$$(H_0^0 - \Phi_n^0)\varphi_n^2 = -(H_0^1 - \Phi_n^1)\varphi_n^1 - (H_0^2 - \Phi_n^2)\varphi_n^0 \quad (41.8c)$$

..... (41.8)

Оскільки

$$\frac{\partial}{\partial \vec{R}} = \frac{1}{\kappa} \frac{\partial}{\partial \vec{u}},$$

то маємо, що оператор кінетичної енергії ядер складається лише з одного члена порядку κ^2 :

$$T_N = \kappa^4 H_1 = \kappa^2 H_1^2, \quad (41.9)$$

де

$$H_1^2 = - \sum_i \left(\frac{M_0}{M_i} \right) \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{u_i}. \quad (41.10)$$

Отже, повний гамільтоніан H може бути записаний у формі розкладу

$$H = H_0^0 + \kappa H_0^1 + \kappa^2 (H_0^2 + H_1^2) + \kappa^3 H_0^3 + \dots \quad (41.11)$$

Різні коефіцієнти в розкладі по κ можна вважати величинами однакового порядку, якщо хвильова функція $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_l, \vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N)$ суттєво відмінна від нуля тільки в області, яка має однакову протяжність по \vec{u} та по \vec{r} . Припустимо, що це так, і будемо розв'язувати точне рівняння методом збурень.

Підставляючи

$$E = \Phi_n^0 + \kappa E_n^1 + \kappa^2 E_n^2 + \dots, \quad \psi = \psi_n^0 + \kappa \psi_n^1 + \kappa^2 \psi_n^2 + \dots$$

у точне рівняння Шредінгера, в якому H подане у вигляді розкладу (41.11), одержимо:

$$(H_0^0 - \Phi_n^0) \psi_n^0 = 0, \quad (41.12a)$$

$$(H_0^0 - \Phi_n^0) \psi_n^1 = -(H_0^1 - E_n^1) \psi_n^0, \quad (41.12b)$$

$$(H_0^0 - \Phi_n^0) \psi_n^2 = -(H_0^1 - E_n^1) \psi_n^1 - (H_0^2 + H_1^2 - E_n^2) \psi_n^0 \quad (41.12c)$$

З (41.12a) випливає, що $\varphi_n^0 = \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}^0)$ є розв'язком рівняння нульового наближення, але ми ще можемо помножити її на довільну функцію від \vec{u} , отже,

$$\psi_n^0(\vec{r}, \vec{u}) = \chi^0(\vec{u}) \varphi_n^0, \quad (41.13)$$

де $\chi^0(\vec{u})$ визначиться з вищих наближень. Розглянемо тепер (41.12b). Умовою існування розв'язку, як відомо, є рівність

$$\int \overline{\varphi_n^0(H_0^1 - E_n^1)} \psi_n^0(\vec{r}, \vec{u}) d\vec{r} = \chi^0(\vec{u}) \int \overline{\varphi_n^0(\vec{r}, \vec{R}^0)(H_0^1 - E_n^1)} \varphi_n^0 d\vec{r} = 0.$$

З другого боку, помножуючи (41.8b) на $\overline{\varphi_n^0}$ і інтегруючи по $d\vec{r}$, маємо

$$-\int \overline{\varphi_n^0(H_0^1 - \Phi_n^1)} \varphi_n^0 d\vec{r} = \int \overline{\varphi_n^0(H_0^0 - \Phi_n^0)} \varphi_n^1 d\vec{r} = \int \varphi_n^1 \overline{(H_0^0 - \Phi_n^0)} \varphi_n^0 d\vec{r} = 0.$$

Порівнюючи дві останні формули, ми одержимо, що

$$E_n^1 = \Phi_n^1.$$

Власні значення E , а значить і E_n^0, E_n^1, \dots , повинні бути сталими, не залежними від \vec{u} , в той час коли Φ_n^1 є лінійною однорідною функцією \vec{u} . Тому остання рівність може мати місце лише тоді, коли $\Phi_n^1 \equiv 0$. Отже,

$$\Phi_n^1 = \sum_{i \rightarrow} \left(\frac{\partial \Phi_n}{\partial \vec{R}_i} \right)_{\vec{R}^0} \cdot \vec{u}_i \equiv 0,$$

тобто $\vec{R} = \vec{R}^0$ повинно бути рівноважною конфігурацією, для якої

$$\left(\frac{\partial \Phi_n}{\partial \vec{R}_i} \right)_{\vec{R}^0} = 0.$$

При такому виборі \vec{R}^0 маємо $E_n^1 = 0$. Покладаючи $E_n^1 = \Phi_n^1 = 0$ у (41.12b) та (41.8b) і порівнюючи результати, бачимо, що $\chi^0(\vec{u})\varphi_n^1(\vec{r}, \vec{u})$ є розв'язок неоднорідного рівняння (41.12b). До цього розв'язку можна додати загальний розв'язок відповідного однорідного рівняння і одержати загальний розв'язок

$$\psi_n^1 = \chi^0(\vec{u})\varphi_n^1(\vec{r}, \vec{u}) + \chi^1(\vec{u})\varphi_n^0(\vec{r}, \vec{R}^0), \quad (41.14)$$

де χ^1 — довільна функція від \vec{u} . Після підстановки цих результатів у (41.12c) одержимо рівняння:

$$(H_0^0 - \Phi_n^0)\Phi_n^2 = -H_0^1\chi^0\varphi_n^1 - (H_0^2 + H_1^2 - E_n^2)\chi^0\varphi_n^0 - H_0^1\chi^1\varphi_n^0.$$

Віднімемо від нього рівняння (41.8c), помножене зліва на χ^1 , та (41.8b), помножене на χ^0 . Пам'ятаючи, що H_0^l не діє на \vec{u} , можна тоді одержати рівняння

$$(H_0^0 + \Phi_n^0)\{\psi_n^2 - \chi^0\varphi_n^2 - \chi^1\varphi_n^1\} = -(H_1^2 + \Phi_n^2 - E_n^2)\chi^0\varphi_n^0. \quad (41.15)$$

Умова існування розв'язку дає співвідношення

$$\int \bar{\varphi}_n^0(H_1^2 + \Phi_n^2 - E_n^2)\chi^0\varphi_n^0 d\vec{r} = 0,$$

або, оскільки $(H_1^2 + \Phi_n^2 - E_n^2)$ не залежить від \vec{r} ,

$$(H_1^2 + \Phi_n^2 - E_n^2)\chi^0(\vec{u}) = 0. \quad (41.16)$$

Якщо наближення припинити на цьому місці, то одержане рівняння визначає рух ядер. Коли помножити це рівняння на κ^2 , то $\kappa^2 H_1^2$ визначає кінетичну енергію ядер, $\kappa^2 \Phi_n^2$ відіграє роль потенціальної енергії, а $\kappa^2 E_n^2$ є відповідним власним значенням. Оскільки $\Phi_n^2(\vec{u})$ є однорідною квадратичною функцією ядерних координат, розв'язок цього рівняння описує гармонічні коливання ядер. Це наближення зветься гармонічним. В такому наближенні хвильова функція системи визначається лише в нульовому порядку: $\chi^0(\vec{u})\varphi_n^0(\vec{r}, \vec{R}^0)$. Власне значення є сумаю власного значення $\Phi_n^0(\vec{r}^0)$ для електронної підсистеми (з ядрами закріпленими у рівноважній конфігурації \vec{R}^0) та енергії коливання ядер при ефективному потенціалі $\Phi_n^2(\vec{u})$.

Гармонічне наближення дає просту картину руху системи: ядра рухаються у відповідності до деякого ефективного потенціалу, а електрони рухаються

так, ніби ядра фіксовані у конфігурації \vec{R}^0 ; вплив електронів на ядра проявляється лише в тому, що ефективна потенціальна функція для ядер залежить від електронного квантового числа n . При врахуванні вищих наближень важливо знати, доки зберігається проста картина гармонічного наближення. Можна показати далішим обчисленням, що член другого порядку в хвильовій функції має вигляд

$$\psi_n^2(\vec{r}, \vec{u}) = \chi^0 \varphi_n^2(\vec{r}, \vec{u}) + \chi^1(\vec{u}) \varphi_n^1(\vec{r}, \vec{u}) + \chi^2(\vec{u}) \varphi_n^0(\vec{r}, \vec{R}^0), \quad (41.17)$$

а χ^1 та χ^2 задовольняють рівняння

$$\begin{aligned} (H_1^2 + \Phi_n^2 - E_n^2)\chi^1 &= -(\Phi_n^3 - E_n^3)\chi^0, \\ (H_1^2 + \Phi_n^2 - E_n^2)\chi^2 &= -(\Phi_n^3 - E_n^3)\chi^1 - (\Phi_n^4 + C - E_n^4)\chi^0 \end{aligned} \quad (41.18)$$

де

$$C = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \left(\frac{M_0}{M_i} \right) \int \varphi_n^0 \Delta_{u_i} \varphi_n^2 d\vec{r}$$

є константа, оскільки φ_n^2 — квадратична функція ядерних координат. Таким чином, якщо обмежити наближення членом другого порядку, то

$$\begin{aligned} \psi_n(\vec{r}, \vec{u}) &= \psi_n^0 + \kappa \psi_n^1 + \kappa^2 \psi_n^2 = \chi^0 \{ \varphi_n^0 + \kappa \varphi_n^1(\vec{r}, \vec{u}) + \kappa^2 \varphi_n^2(\vec{r}, \vec{u}) \} + \\ &\quad + \kappa \chi^1 \{ \varphi_n^0 + \kappa \varphi_n^1(\vec{r}, \vec{u}) \} + \kappa^2 \chi^2 \varphi_n^0. \end{aligned} \quad (41.19)$$

Додаючи члени вищого порядку до розкладу φ_n , ми з тим самим ступенем точності можемо записати:

$$\psi_n(\vec{r}, \vec{u}) = (\chi^0(\vec{u}) + \kappa \chi^1(\vec{u}) + \kappa^2 \chi^2(\vec{u})) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}). \quad (41.20)$$

Ця хвильова функція має просту інтерпретацію. Перший множник описує рух ядер, а другий показує, що під час руху ядер електрони рухаються так, ніби ядра закріплені у своїх миттєвих положеннях. Електрони адіабатично йдуть слідом за рухом ядер. При адіабатичному русі електрон не переходить з одного стану в інший, а сам електронний стан поступово «деформується» внаслідок зміщення ядер. Розглянуте нове наближення зв'язується адіабатичним.

В адіабатичному наближенні, так само як у гармонічному, існує ефективна потенціальна функція для руху ядер. Можна переконатися в тому, що три рівняння для χ^0 , χ^1 та χ^2 збігаються з рівняннями, які одержуються при застосуванні методу збурень до системи з гамільтоніаном вигляду

$$H_1^2 \left(\frac{\partial}{\partial \vec{u}} \right) + \Phi_n^2(\vec{u}) + \kappa \Phi_n^3(\vec{u}) + \kappa^2 [\Phi_n^4(\vec{u}) + C].$$

Якщо помножити цей вираз на κ^2 , то $\kappa^2 H_1^2$ визначить кінетичну енергію, а

$$\kappa^2 \Phi_n^2(\vec{u}) + \kappa^3 \Phi_n^3(\vec{u}) + \kappa^4 [\Phi_n^4(\vec{u}) + C]$$

може вважатися ефективною потенціальною енергією руху ядер. Різні важливі властивості кристалів можуть бути з'ясовані у припущені, що ядра рухаються у відповідності з такою потенціальною функцією.

Як тільки ми просунемось далі другого наближення у хвильовій, функції (або далі членів четвертого порядку у гамільтоніані), прості риси гармонічного та адіабатичного наближень зникають. Не можна вже формально розглядати динаміку ядер на основі потенціальної функції, що містить κ^5 і вищі степені κ .

Розширення адіабатичної моделі

Нами було показано методами теорії збурень, що адіабатичне наближення є законним до членів четвертого порядку по κ включно. Зауважимо, однак, що адіабатична модель має більш широку область, застосування. Розглянемо другий метод, який приводить до того самого практичного результату, з тою зміною, що роль потенціальної енергії ядер відіграє вже не власне значення електронного стану, а деяко інша величина¹. Цей новий метод має ту перевагу, що приводить до системи рівнянь для всіх електронних станів, яка строго описує зв'язок електронного та ядерного рухів.

Повний гамільтоніан має вигляд

$$H = T_N + T_E + V(\vec{r}, \vec{R}), \quad (41.21)$$

а гамільтоніан, який відповідає закріпленим ядрам,—

$$H^0 = T_E + V(\vec{r}, \vec{R}). \quad (41.22)$$

Нехай задача з цим гамільтоніаном

$$(H^0 - \Phi_n(\vec{R}))\varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (41.23)$$

є розв'язаною. $\Phi_n(\vec{R})$ та $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$ виражают енергію та хвильову функцію електронної підсистеми в стані n для фіксованої конфігурації ядер \vec{R} .

Будемо шукати розв'язок рівняння Шредінгера

$$(H - E)\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (41.24)$$

у вигляді розкладу

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \psi_n(\vec{R})\varphi_n(\vec{r}, \vec{R}). \quad (41.25)$$

Підставляючи цей розклад у рівняння (41.24) та помножуючи його на $\bar{\varphi}_{n'}(\vec{r}, \vec{R})$, одержимо після інтегрування по $d\vec{r}$, маючи на увазі, що $T_N = \frac{1}{2} \sum_m \vec{P}_m^2/M_m$,

$$(T_N + \Phi_n(\vec{R}) - E)\psi_n(\vec{R}) + \sum_{n'} C_{nn'}(\vec{R}, \vec{P})\psi_{n'}(\vec{R}) = 0, \quad (41.26)$$

де

$$C_{nn'} = \sum_k \frac{1}{M_k} (A_{nn'}^k \vec{P}_k + B_{nn'}^k) \quad (41.27)$$

$$\begin{aligned} A_{nn'}^k(\vec{R}) &= \int \bar{\varphi}_n(\vec{r}, \vec{R}) \vec{P}_k \varphi_{n'}(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} \\ B_{nn'}^k(\vec{R}) &= \frac{1}{2} \int \bar{\varphi}_n(\vec{r}, \vec{R}) \vec{P}_k^2 \varphi_{n'}(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (41.28)$$

¹ M. Born, Gott. Nachr. math. phys. Kl., I (1951).

Розглянемо діагональні елементи цих матриць. Для стаціонарних станів функції розкладу $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$ можна завжди обрати дійсними, тоді

$$A_{nn}^k(\vec{R}) = -\frac{i\hbar}{2} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_k} \int \varphi_n^2(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = 0,$$

якщо $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$ нормовані для всіх \vec{R} . Таким чином, C_{nn} не залежить від диференціального оператора \vec{P}_k і є оператором множення на функцію від \vec{R} . Можна тепер (14.26) записати так:

$$(T_N + V_n(\vec{R}) - E)\psi_n(\vec{R}) + \sum_{n'}' C_{nn'}(\vec{R}, \vec{P})\psi_{n'}(\vec{R}) = 0, \quad (41.29)$$

де

$$V_n(\vec{R}) = \Phi_n(\vec{R}) + \sum_k \frac{1}{M_k} B_{nn}^k. \quad (41.30)$$

Саме ця величина, а не $\Phi_n(\vec{R})$ відіграє роль потенціальної енергії, якщо можна захтувати зв'язком між різними електронними станами, який описується сумаю: $\sum_{n'}' C_{nn'}\psi_{n'}$. Дійсно, у припущені дуже слабкого зв'язку електронних станів рівняння, що описує рух ядер, має вигляд

$$(T_N + V_n(\vec{R}) - E)\psi_n(\vec{R}) = 0. \quad (41.31)$$

При яких умовах параметри зв'язку $C_{nn'}$ всі будуть малими, не можна з'ясувати у загальному вигляді. Навіть коли вони не дуже малі, їх вплив буде малим, якщо розглядуваний електронний стан n відділений від усіх інших широкою шілиною. У цьому можна переконатись, застосовуючи метод збурень. Таке положення реалізується для діелектриків та напівпровідників, молекули яких перебувають в основному стані. При цьому нульовим наближенням є негармонійні коливання ядер з потенціальною енергією $V_0(\vec{R})$, а зв'язок з вищими електронними станами може бути розрахований з (41.29) методом збурень. Для металів, де електронні стани утворюють квазінепереривну множину, $\sum_{n'}' C_{nn'}\psi_{n'}(\vec{R})$ не можна розглядати як мале збурення. Ця сума переходить у відповідний інтеграл, і рівняння (41.29) стає інтегро-диференціальним рівнянням, яке строго описує зв'язок між електронним та ядерним рухами.

Коли розглядуваною системою є молекула, обчислення ядерних функцій в прийнятому наближенні спрощується тим, що відповідна ефективна потенціальна енергія залежатиме лише від взаємних віддалей і не залежатиме від положення центра ваги молекули та її орієнтації в просторі. Внаслідок цього ядерну функцію молекули можна розбити на три множники: власну функцію руху центра ваги, залежну від 3 координат центра ваги, власну функцію обертання, яка залежить від координат, що визначають орієнтацію молекули в просторі (для молекули з числом ядер, більшим ніж два ($N \geq 3$)) такими координатами є три ейлерові кути; для двоатомної молекули її вісь визначається лише двома кутами), і, нарешті, власну функцію коливань, яка залежить від $3(N - 2)$ відносних координат, коли $N \geq 3$, та від одної взаємної віддалі R для двоатомної молекули.

Адіабатичне наближення дозволяє розглядати проблеми для багатоатомних систем, зокрема для молекул, в три етапи. Першим етапом є розв'язання електронної задачі, у якій ми досліджуємо рух електронів в полі фікованих «ядер». На другому етапі ми окрім вивчаємо рух ядер, а на останньому — враховуємо взаємний зв'язок руху електронів та ядер. У багатьох випадках ця остання задача може бути розв'язана в межах теорії збурень.

§42. Теорія молекул. Молекула водню. Гомеополярний зв'язок

Розв'яжемо зараз електронну задачу для молекули водню H_2 , розглядаючи рух електронів в полі двох нерухомих ядер, що перебувають на взаємній віддалі R , враховуючи лише кулонівські взаємодії.

Обмежимо розгляд молекулою водню у нормальному стані. Тобто будемо вважати, що при $R \rightarrow \infty$ наша система зводиться до двох ізольованих атомів водню, кожний з яких перебуває в нормальному стані з енергією E_0 . Власне значення електронної задачі при фікованих ядрах залежить параметрично від ядерної віддалі R і може бути записане так:

$$E(R) = 2E_0 + \varepsilon(R), \quad (42.1)$$

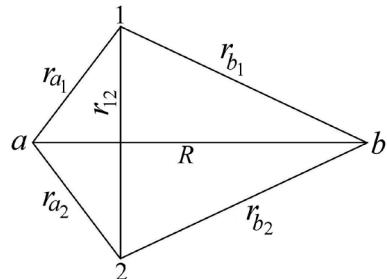


Рис. 31.

де $\varepsilon(R)$ виникає за рахунок взаємодії між атомами.

Відповідно до координатної схеми (рис. 31), оператор Гамільтона може бути записаний в такій формі:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (42.2)$$

Якщо координатну частину хвильової функції системи позначити $\Phi(r_1, r_2)$, то рівняння Шредінгера буде¹

$$H\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (42.3)$$

За методом Гайтлера—Лондона², вихідним наближенням ми будемо вважати розв'язок, який відповідає $R = \infty$, тобто добуток хвильових функцій ізольованих атомів водню.

Нехай

$$H_a(1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{a1}}, \quad H_b(2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{b2}}, \quad (42.4)$$

тоді

$$H = H_a(1) + H_b(2) + H_{ab}(1, 2), \quad (42.5)$$

де

$$H_{ab}(1, 2) = -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (42.6)$$

¹ Постійний член, що описує взаємодію ядер, ми можемо завжди додати.

² W. Heitler, F. London, Zs. f. Phys., 44, 455 (1927).

Розглядаючи взаємодію атомів як збурення, ми для незбуреної задачі матимемо

$$[H_a(1) + H_b(2)]\Phi^0 = E^0\Phi^0, \quad (42.7)$$

з розв'язком

$$\Phi_1^0 = \psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_{a1})\psi_b(\vec{r}_{b2}), E^0 = 2E_0. \quad (42.8)$$

Однак систему двох атомів можна розглядати й так, щоб вважати другий електрон належним до ядра a , а перший — до ядра b . Тоді задача має обмінне виродження. Ми з тим же успіхом можемо покласти:

$$H = H_a(2) + H_b(1) + H_{ab}(2, 1), \quad (42.5a)$$

де

$$H_a(2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{a2}}, \quad H_b(1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{b1}} \quad (42.4a)$$

$$H_{ab}(2, 1) = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (42.6a)$$

У цьому разі незбурена задача

$$[H_a(2) + H_b(1)]\Phi^0 = E^0\Phi^0 \quad (42.7a)$$

має інший розв'язок:

$$\Phi_2^0 = \psi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_{a2})\psi_b(\vec{r}_{b1}), \quad E^0 = 2E_0. \quad (42.8a)$$

У зв'язку з цим за нульове наближення треба взяти лінійну комбінацію розв'язків (42.8) та (42.8a):

$$\Phi^0 = c_1\psi_1 + c_2\psi_2. \quad (42.10)$$

Маючи на увазі розв'язання проблеми у першому наближенні теорії збурень, покладемо далі

$$\Phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \varphi, \quad E = 2E_0 + \varepsilon. \quad (42.11)$$

і підставимо ці вирази у точне рівняння Шредінгера. Нехтуючи членами другого порядку малості, враховуючи, що ψ_1 та ψ_2 є розв'язками незбуреного рівняння, і записуючи член гамільтоніана $H\varphi$ за формулою (42.5), ми одержимо

$$[H_a(1) + H_b(2)]\varphi - 2E_0\varphi = (\varepsilon - H_{ab}(1, 2))c_1\psi_1 + (\varepsilon - H_{ab}(2, 1))c_2\psi_2. \quad (42.12)$$

Якщо ж $H\varphi$ записати за формулою (42.5a), матимемо в свою чергу

$$[H_a(2) + H_b(1)]\varphi - 2E_0\varphi = (\varepsilon - H_{ab}(1, 2))c_1\psi_1 + (\varepsilon - H_{ab}(2, 1))c_2\psi_2. \quad (42.13)$$

Умова існування розв'язків виписаних неоднорідних рівнянь дає співвідношення:

$$\int [(\varepsilon - H_{ab}(1, 2))c_1\psi_1 + (\varepsilon - H_{ab}(2, 1))c_2\psi_2]\psi_1 d\tau_1 d\tau_2 = 0, \quad (42.14)$$

$$\int [(\varepsilon - H_{ab}(1, 2))c_1\psi_1 + (\varepsilon - H_{ab}(2, 1))c_2\psi_2]\psi_2 d\tau_1 d\tau_2 = 0, \quad (42.15)$$

де функції ψ є дійсними, бо ми розглядаємо основний стан атомів водню. Введемо позначення:

$$K = \int H_{ab}(1, 2)\psi_1^2 d\tau_1 d\tau_2 = \int H_{ab}(2, 1)\psi_2^2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (42.16)$$

$$A = \int H_{ab}(1, 2)\psi_2\psi_1 d\tau_1 d\tau_2 = \int H_{ab}(2, 1)\psi_1\psi_2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (42.17)$$

$$S^2 = \int \psi_1\psi_2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (42.18)$$

де S — так званий інтеграл неортогональності, відмінний від нуля, оскільки функції $\psi_a(1), \psi_b(1)$ є функціями різних атомів і не є ортогональними між собою. Тоді умови (42.14), (42.15) ми зможемо переписати так:

$$(\varepsilon - K)c_1 + (\varepsilon S^2 - A)c_2 = 0, \quad (\varepsilon S^2 - A)c_1 + (\varepsilon - K)c_2 = 0. \quad (42.19)$$

Умова існування нетривіального розв'язку цієї системи рівнянь дає співвідношення:

$$(\varepsilon - K)^2 = (\varepsilon S^2 - A)^2,$$

звідки

$$\varepsilon_1 = \frac{K - A}{1 - S^2}, \quad \varepsilon_2 = \frac{K + A}{1 + S^2}. \quad (42.20)$$

Підставляючи ці значення в систему (42.19), одержуємо, що при $\varepsilon = \varepsilon_1, c_1 = -c_2$, а при $\varepsilon = \varepsilon_2, c_1 = c_2$. Таким чином,

$$\begin{aligned} E_A &= 2E_0 + \frac{K - A}{1 - S^2} \quad \Phi_A = \psi_1 - \psi_2 \quad \text{антисиметричний стан,} \\ E_S &= 2E_0 + \frac{K + A}{1 + S^2} \quad \Phi_S = \psi_1 + \psi_2 \quad \text{симетричний стан.} \end{aligned} \quad (42.21)$$

Розглянемо докладніше інтеграли K та A , підставляючи в них явний вираз $H(1, 2)$. Почнемо з інтеграла K :

$$K = \int \left\{ \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} \right\} \psi_a^2(r_{a1})\psi_b^2(r_{b2}) d\tau_1 d\tau_2. \quad (42.22)$$

Оскільки $\frac{e^2}{r_{b1}}$ не містить координат другого електрона, а $\frac{e^2}{r_{a2}}$ координат першого, то у зв'язку з нормованістю функцій можна записати K у вигляді

$$K = \int \frac{e}{r_{a2}} \rho_b(2) d\tau_2 + \int \frac{e}{r_{b1}} \rho_a(1) d\tau_1 + \int \frac{\rho_a(1)\rho_b(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2, \quad (42.23)$$

де

$$\rho_b(2) = -e\psi_b^2(r_{b2}), \quad \rho_a(1) = -e\psi_a^2(r_{a1}). \quad (42.24)$$

Перший інтеграл у (42.23) є середня потенціальна енергія електрона «2» атома «b» в полі ядра «a», а другий інтеграл дає відповідну енергію для

електрона «1» атома «*a*» в полі ядра «*b*», третій член дає середню енергію взаємодії електронів. Таким чином, інтеграл *K* описує середню енергію електростатичної взаємодії атомів (постійний член, що описує взаємодію ядер, ми додаємо окремо). Розглянемо тепер інтеграл *A*:

$$A = \int \left\{ -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \psi_a(r_{a1}) \psi_b(r_{b2}) \psi_a(r_{a2}) \psi_b(r_{b1}) d\tau_1 d\tau_2. \quad (42.25)$$

Вводячи обмінні густини зарядів:

$$\rho_{ab}(1) = -e\psi_a(r_{a1})\psi_b(r_{b1}), \quad \rho_{ab}(2) = -e\psi_a(r_{a2})\psi_b(r_{b2}) \quad (42.26)$$

ми можемо записати *A* у вигляді:

$$A = S \int \frac{e}{r_{a2}} \rho_{ab}(2) d\tau_2 + S \int \frac{e}{r_{b1}} \rho_{ab}(1) d\tau_1 + \int \frac{\rho_{ab}(1)\rho_{ab}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2. \quad (42.27)$$

Останній інтеграл у (42.27) є обмінна енергія електронів такого самого типу, як і відповідний член, одержаний при розгляді атома гелію. Тільки там йшла мова про обмін електронів, які відрізнялися індивідуальними станами, що відповідали різним енергіям, зараз же стани ψ_a та ψ_b відрізняються не енергіями, а положеннями електронів: або коло ядра «*a*», або коло ядра «*b*». Обмін відбувається між атомами «*a*» та «*b*». Перші два члени становлять поправки до обмінної енергії, зв'язані з неортогональністю індивідуальних функцій:

$$S = \int \psi_a(r_{a1}) \psi_b(r_{b1}) d\tau_1 = \int \psi_a(r_{a2}) \psi_b(r_{b2}) d\tau_2. \quad (42.28)$$

При зростанні *R* (*R* → ∞) хвильові функції, що спадають експоненціально з віддаллю від ядер «*a*» та «*b*», відповідно, так слабо перекриваються (ψ_a відмінне від нуля практично лише в оточенні «*a*»), що *S* → 0. Навпаки, коли *R* → 0, ψ_a та ψ_b стають функціями того ж самого атома та внаслідок нормування, *S* → 1, тобто $0 \leq S \leq 1$, $0 \leq S^2 \leq 1$.

Запишемо тепер повну енергію системи двох атомів «молекули» водню для симетричного та антисиметричного станів: відповідно,

$$U_A = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K - A}{1 - S^2}, \quad U_S = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K + A}{1 + S^2} \quad (42.29)$$

або

$$\begin{aligned} U_A &= 2E_0 + \left(\frac{e^2}{R} + K \right) - A + S^2 \frac{K - A}{1 - S^2}, \\ U_S &= 2E_0 + \left(\frac{e^2}{R} + K \right) + A - S^2 \frac{K + A}{1 + S^2} \end{aligned} \quad (42.30)$$

Вираз $\frac{e^2}{R} + K$ дає середню електростатичну енергію двох атомів водню, що перебувають на віддалі *R*. Останній член містить поправку на неортогональність функцій, що були обрані для побудови нульового наближення.

Щоб обчислити одержані вирази, досить підставити у відповідні інтеграли хвильові функції нормального стану атома водню:

$$\psi(r) = \frac{2}{\sqrt{4\pi a^3}} e^{-r/a}, \quad a = a_H,$$

r — віддала електрона від ядра.

Щоб одержати $\psi_a(r_{a1}), \psi_b(r_{b2})$, треба замість r підставити r_{a1} або r_{b2} . Як вже згадувалося вище, обидва інтеграли K та A практично відмінні від нуля лише внаслідок того, що хвильові функції перекриваються, таким чином ці інтеграли експоненціально зменшуються із ростом R . Якщо графічно подати результат розрахунку при $2E_0$, прийнятому за початок відліку енергії, то матимемо рис. 32.¹

Для антисиметричного стану Φ_A енергія U_A відповідає відштовхуванню так, що молекула не може утворитись. Для симетричного стану, навпаки, U_s має виразний мінімум при $R_0 = 1,4a = 0,74 \cdot 10^{-8}$ см, так що атоми водню матимуть тенденцію перебувати на цій рівноважній віддалі. У симетричному стані існує стійка молекула водню. З точки зору орієнтації спінів електронів одержаний результат свідчить про те, що спінова функція у стійкому стані молекули повинна бути антисиметрична. Оскільки спінові взаємодії

можуть бути враховані як збурення, маємо, що стан $\Phi_S S_A$ синглетний ${}^1\sum$, а стан $\Phi_A S_S$ — триплетний ${}^3\sum$. Два атоми водню з протилежними спінами електронів притягаються та утворюють стійку молекулу, а два атоми з паралельними спінами відштовхуються. Притягання або відштовхування атомів водню залежить від знаку обмінної енергії A , бо U_A та U_S відрізняються тільки знаком перед A і саме утворення гомеополярного зв'язку визначається обмінними силами.

З умови мінімуму $U_S(R)$: $\frac{dU_S}{dR} = 0$ можна теоретично одержати рівноважну віддалю R_0 між атомами в молекулі. Далі можна обчислити власну частоту коливань ядер молекули ω_0 , бо при малих $R - R_0$ маємо

$$U_S(R) = U_S(R_0) + \frac{1}{2}U''_{r_0}(R - R_0)^2 = C + \frac{M\omega_0^2}{2}(R - R_0)^2, M = \frac{m_H}{2} \quad (42.31)$$

і оцінити енергію диссоціації молекули: $D = -U_S(R_0) - \frac{\hbar\omega_0}{2}$.

З другого боку, R_0, ω_0 , та D можна одержати на досліді. Теоретичні розрахунки перебувають у добрий згоді з експериментом².

¹ Розрахунки шестимірних інтегралів S, A і K були вперше проведені Гайтлером та Лондоном, loc. cit., та Сигура (V. Sigiura, Zs. f. Phys. 45, 484 (1927)).

² Уточнена теорія молекули водню, основана на методі Гайтлера - Лондона, була розвинена Вангом (S. Wang, Phys. Rev., 31, 579 (1928).) Більш точна загальна схема була розвинена Джеймсом та Кулдіджем (H. M. James, A. S. Coolidge, J. Chem. Phys., 1, 825 (1933), 3, 129, (1935)), які використали метод, подібний до застосованого Хілерасом для гелію (E. A. Hillegass, Zs. f. Phys., 54, 347 (1929)). Альтернативно до наближеного метода Гайтлера - Лондона є метод Хунда - Муллікена (див. F. Hund, Zs. f. Phys., 51, 759 (1928)); 73, 1 (1931), R. S. Mulliken, Phys. Rev., 32, 186 (1928); 41, 49 (1932). У цьому методі замість атомних функцій Гайтлера - Лондона, для побудови хвильових функцій молекули використовуються функції електрона в полі двох ядер, тобто функції, що описували би електронний стан в молекулярному іоні водню H^+ . Задача про молекулярний іон водню має самостійний інтерес, її наближені розв'язки можна знайти у книзі П. Гомбаша, Проблемы многих частиц в квантовой механике, ИЛ, М., (1952), §16, §39. Ми цією задачею займатися не будемо

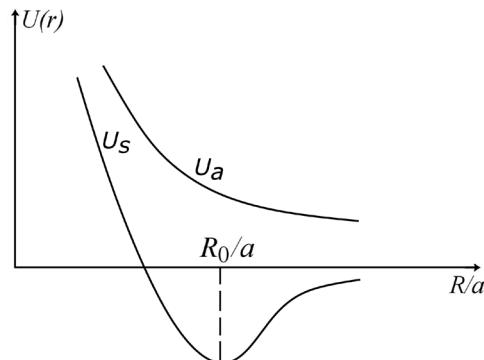


Рис. 32.

Якщо записати електронну густину $\rho(\vec{r}) = -2e \int |\Phi(\vec{r}, \vec{r}')|^2 d\tau'$, то для $\Phi = \Phi_A$ маємо, що при $\vec{r} = \vec{r}'$ $\Phi_A = 0$, і тому електронна густина в області поміж ядрами мінімальна, навпаки, при $\Phi = \Phi_S$ густина електронного заряду в обох атомах мовби зливається, так що в області між атомами утворюється додатковий максимум електронної густини. Цей випадок відповідає утворенню гомеополярного (ковалентного) зв'язку, якому ми співставляємо валентний штрих у хімічних формулах H-H. Можна показати, що сили гомеополярного зв'язку володіють властивістю насилення, тобто, що приєднання третього атома H до молекули H₂ не приводить до виникнення обмінних сил між електронами молекули та електронами третього атома, кулонівська взаємодія при цьому залишається. Ця обставина приводить до того, що третій атом відштовхується. Відмітимо зразу, що не можна в принципі різко розмежовувати гомеополярний зв'язок від інших типів зв'язку в молекулах. Так, наприклад, гомеополярний та так званий іонний (гетерополярний) зв'язки є лише крайніми випадками єдиного явища колективізації електронів. В чистому гомеополярному випадку ми маємо симетричний розподіл електронної густини відносно обох ядер. Коли ж атоми, що об'єднуються в молекулу, різної природи, то виникає асиметрія розподілу густини електронів. Якщо ця асиметрія є різко вираженою, то заряд електронів в основному зосереджений коло одного з ядер і ми маємо випадок іонного зв'язку¹.

Розглянемо два атоми гелію в основному стані. Коли б такі два атоми об'єднались у молекулу, то вона б містила по два електрони кожного напрямку спіну. У цьому разі, за принципом Паулі, просторова частина хвильової функції «молекули» повинна була би бути антисиметричною відносно перестановки електронів з однаковим спіном. Єдина функція, яка задовольняє цю вимогу, має вигляд

$$|\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)| [\psi_a(3)\psi_b(4) - \psi_a(4)\psi_b(3)].$$

Ця функція, по суті, співпадає з антисиметричною власного функцією Φ_a Гайтлера—Лондона, яка, як ми бачимо, приводить до відштовхування атомів.

Таким чином, з'ясовується природа сил відштовхування і спадання цих сил з віддаллю між ядрами атомів за законом $\sim e^{-R}$ між атомами, які не утворюють молекул (для гелію у збуджених станах наведені міркування вже не мають сили).

Спрямовані валентності

Метод Гайтлера—Лондона можна застосувати до різних молекул. Наприклад, для LiH ковалентний зв'язок буде представлений функцією

$$\Phi_S = \psi_{Li}(1)\psi_H(2) + \psi_{Li}(2)\psi_H(1), \quad (42.32)$$

де, для основного стану молекули, ψ_{Li} є 2s-хвильовою функцією Li, а ψ_H є 1s-хвильовою функцією водню. Математична схема є цілком аналогічною до застосованої у випадку H₂. Написана вище функція Φ_s , домножена на

¹ Експериментальні методи рентгенографічного дослідження розподілу електронної густини в кристалах дозволяють у зв'язку з наявністю додаткових піків в областях поміж атомами гратки виявити ступінь гомеополярності зв'язку.

антисиметричну спінову функцію, зображає стан стійкої молекули. Для випадку CH_4 ми можемо зобразити 4 ковалентні зв'язки:

$$\begin{aligned}\psi_{c1}(1)\psi_{H1}(2) + \psi_{c1}(2)\psi_{H1}(1), \\ \psi_{c2}(3)\psi_{H2}(4) + \psi_{c2}(4)\psi_{H2}(3), \\ \psi_{c3}(5)\psi_{H3}(6) + \psi_{c3}(6)\psi_{H3}(5), \\ \psi_{c4}(7)\psi_{H4}(8) + \psi_{c4}(8)\psi_{H4}(7).\end{aligned}\quad (42.33)$$

Чотири зовнішні електрони вуглецю є в станах з головним квантовим числом $n = 2$ і мають однаково орієнтовані спіни. Кожний з цих електронів може утворити гомеополярний зв'язок з електроном відповідного атома водню (інші 2 електрони вуглецю в стані $1s$ мають протилежно спрямовані (спарені) спіни).

Внаслідок утворення молекули CH_4 , спіни чотирьох зовнішніх електронів вуглецю спарюються зі спінами електронів водневих атомів і в молекулі всі спіни виявляються спареними, так що загальний спін системи дорівнює нулю. Аналогічна картина була у випадку H_2 та LiH . За методом Гайтлера—Лондона стійкі молекули в основному стані завжди повинні мати загальний спін, рівний нулеві. Факт, що більшість стійких молекул не парамагнітна, підтверджує цей результат теорії. Але винятки, що мають місце (наприклад, в молекулі O_2 не всі спіни здвоєні), свідчать про те, що наближення Гайтлера—Лондона не може пояснити всі закономірності зв'язку і в окремих випадках треба вдаватись до інших методів. Залишаючись в межах метода Гайтлера—Лондона, що є достатнім в багатьох випадках, ми можемо встановити, що ковалентність атома є рівною числу електронів з нездвоєнними спінами. Наприклад, електронна конфігурація основного стану азоту є:

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^3.$$

Найнижчим термом (атомним) є при цьому 4S , що вказує на те, що сумарний спін є $3/2$ ($(2s + 1) = 4$), тобто, що три $2p$ — електрони мають паралельні спіни. Внаслідок цього азот повинен мати ковалентність 3, що узгоджується з досвідом.

Для ковалентних зв'язків в NH_3 ми, наприклад, маємо функції:

$$\begin{aligned}\psi_{2p_x}(1)\psi_H(2) + \psi_{2p_x}(2)\psi_H(1), \\ \psi_{2p_y}(3)\psi_H(4) + \psi_{2p_y}(4)\psi_H(3), \\ \psi_{2p_z}(5)\psi_H(6) + \psi_{2p_z}(6)\psi_H(5).\end{aligned}\quad (42.34)$$

Енергія зв'язку, як ми з'ясували в теорії молекули водню, визначається обмінним інтегралом, а цей інтеграл тим більший, чим більше перекриття відповідних електронних функцій. ψ_{2p_x} має максимальне значення поблизу осі x , ψ_{2p_y} — поблизу осі y і ψ_{2p_z} — поблизу осі z ; таким чином, всі три зв'язки в NH_3 будуть найбільш стійкими, коли атоми водню будуть розташовані на відповідних осіх декартової системи координат, на початку якої міститься атом азоту. У такий спосіб розвинута теорія спрямованих валентностей встановлює структуру молекул. Молекула NH_3 буде трикутною пірамідою з кутами $\text{H} - \text{N} - \text{H}$, рівними 90° . Аналогічний аналіз для H_2O дає для кута $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ теж 90° . Експеримент дає дещо більші значення кутів: $\text{H} - \text{N} - \text{H} = 180^\circ$, а $\text{H} - \text{O} - \text{H} = 105$. Цей результат легко пояснюється неврахованим при теоретичній оцінці відштовхуванням ядер.

Сили Ван-дер-Ваальса

Ми одержали наближений розв'язок молекулярної задачі для випадку великих взаємних віддалей R . Цей розв'язок визначається у першому наближенні теорії збурень і дає різні результати, залежно від того, чи спіни реагуючих атомів (атомних електронів) є паралельними, чи антипаралельними. На великих взаємних віддалях проявляють себе сили іншого походження, які відповідають взаємному притяганню атомів незалежно від орієнтації спінів атомних електронів. Незважаючи на те, що ми розрахуємо цю взаємодію для найпростішого випадку двох атомів водню, зауважимо, що сили притягання, про які йде мова, діють між всіма атомами та молекулами. У зв'язку з відомою поправкою Ван-дер-Ваальса в рівнянні стану реальних газів, ми будемо називати ці сили силами Ван-дер-Ваальса.

Розглянемо два атоми водню на великих взаємних віддалях. У зв'язку з цим ми у дальшому знектуємо обмінним виродженням і будемо вважати, що перший електрон зв'язаний з ядром a , а другий — з ядром b . У цьому разі взаємодія обох атомів описеться виразом

$$V = \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) e^2. \quad (42.35)$$

Якщо $(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2)$ визначають координати 1-го та 2-го електронів відносно відповідних ядер, а вісь z проходить через ядра обох атомів, то можна записати:

$$\begin{aligned} r_{ab} &= R, \quad r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2 - R)^2}, \\ r_{a2} &= \sqrt{(x_2)^2 + (y_2)^2 + (z_2 + R)^2}, \quad r_{b1} = \sqrt{(x_1)^2 + (y_1)^2 + (z_1 + R)^2}. \end{aligned} \quad (42.36)$$

Умова того, що взаємна віддаль є великою $R \gg x_1, R \gg x_2, \dots$, дозволяє використати розклади в ряд (з точністю до членів другого порядку):

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \frac{1}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2 - R)^2}} = \\ &= \frac{1}{R} \left\{ 1 - \frac{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + 2(z_1 - z_2 - R)^2 - 2R(z_1 - z_2)}{2R^2} \right\}, \end{aligned} \quad (42.37)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{a2}} &= \frac{1}{R} \left\{ 1 - \frac{(x_2)^2 + (y_2)^2 + 2(z_2)^2 + 2Rz_2}{2R^2} \right\}, \\ \frac{1}{r_{b1}} &= \frac{1}{R} \left\{ 1 - \frac{(x_1)^2 + (y_1)^2 - 2(z_1)^2 - 2Rz_1}{2R^2} \right\} \end{aligned} \quad (42.38)$$

Звідси, у прийнятому наближенні,

$$V = \frac{e^2}{R^3} \{x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2\}, \quad (42.39)$$

що аналогічне потенціальній енергії диполь-дипольної взаємодії. Оскільки ми зараз нехтуємо обмінним ефектом, то за нульове наближення до хвильової функції системи ми можемо обрати функцію

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2). \quad (42.40)$$

Поправка до енергії у першому наближенні теорії збурень

$$E_1 = \int \psi_a(1)\psi_b(2)V\psi_a(1)\psi_b(2)d\tau_1d\tau_2, \quad (42.41)$$

для $1s$ -станів водневих атомів буде дорівнювати нулеві, бо V функція непарна, в той час коли функції ψ_a, ψ_b — парні функції координат. Поправка другого наближення становить

$$E_2 = \sum_{k \neq 0} \frac{V_{0k}V_{k0}}{E_0 - E_k}, \quad (42.42)$$

де сума проводиться по всіх станах атома водню, крім основного. Знаменник $E_0 - E_k$ дорівнює

$$-\frac{e^2}{a_H} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right),$$

де n — головне квантове число k -го стану, і змінюється від $-\frac{3}{4} \frac{e^2}{a_H}$ при $n = 2$ до $-\frac{e^2}{a_H}$ при $n \rightarrow \infty$. У зв'язку з цим для наближеного обчислення E_2 ми можемо покласти у всіх членах суми (42.42) знаменники рівними $-e^2/a_H$ і одержимо

$$E_2 = -\frac{a_H}{e^2} \sum_{k \neq 0} V_{0k}V_{k0} = -\frac{a_H}{e^2} \sum_k \{V_{0k}V_{k0} - V_{00}^2\}, \quad (42.43)$$

або, оскільки $V_{00} = E_1 = 0$,

$$E_2 = -\frac{a_H}{e^2} \sum_k V_{0k}V_{k0} = -\frac{a_H}{e^2} (V^2)_{00}. \quad (42.44)$$

При обчисленні $(V^2)_{00}$ ми одержуємо

$$(V^2)_{00} = \frac{e^4}{R^6} \int \psi_a(1)\psi_b(2)[x_1^2x_2^2 + y_1^2y_2^2 + 4z_1^2z_2^2]\psi_b(2)\psi_a(1)d\tau_1d\tau_2, \quad (42.45)$$

бо всі інші члени зникають з тої ж причини, що й V_{00} . Використовуючи те, що в силу сферичної симетрії $1s$ станів водню

$$\bar{x}_1^2 = \bar{\bar{y}}_1^2 = \bar{\bar{z}}_1^2 = \frac{1}{3}\bar{r}_1^2, \quad \bar{r}^2 = \frac{4}{a_H^3} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_H}} r^2 r^2 dr = 3a_H^2,$$

$$\bar{x}_2^2 = \bar{\bar{y}}_2^2 = \bar{\bar{z}}_2^2 = \frac{1}{3}\bar{r}_2^2,$$

можемо записати

$$(V^2)_{00} = \frac{2}{3} \frac{e^4}{R^6} \bar{r}_1^2 \bar{r}_2^2, \quad (42.46)$$

і для поправки другого наближення матимемо

$$E_2 = -\frac{a_H}{e^2} (V^2)_{00} = -\frac{6e^2 a_H^5}{R^6}, \quad (42.47)$$

Більш точні розрахунки¹ приводять до заміни чисельного множника 6 на 6,47–6,49.

Коли зберігати в застосованих вище розкладах вищі члени, то ван-дерваальсьова енергія теж міститиме члени вищого порядку²:

$$E_2 = -\frac{6e^2 a_H^5}{R^6} - \frac{135e^2 a_H^7}{R^8} - \frac{141e^2 a_H^9}{R^{10}} \dots \quad (42.48)$$

Ця енергія відповідає силам притягання, які діють на великих віддалях між атомами, і на віддалях порядку атомних розмірів заступаються сильним відштовхуванням³ (якщо не утворюється стійка молекула). Одержані результати відповідають *s*-станам атомів. В інших випадках вищі члени енергії взаємодії, наприклад, відповідні до квадрупольної взаємодії, можуть дати відмінний від нуля вклад вже в першому наближенні теорії збурень.

Якщо записати енергію взаємодії двох атомів, які не утворюють стійкої молекули, у вигляді двочленної формули типу

$$U(R) = A_1 e^{\alpha R} - \frac{A_2}{R^5}, \quad (42.49)$$

у якій один член репрезентує силу відштовхування, які діють на малих віддалях, а другий — сили Ван-дер-Ваальса, то можна розрахувати так званий другий віріальний коефіцієнт рівняння стану для атомного газу і порівняти розрахунок з дослідом. Для гелію, наприклад, одержується добра згода⁴. Для нижчих електронних станів енергію $U(r)$ з доброю точністю описує емпірична формула Морза⁵

$$U(R) = U_0 | e^{-2(R-R_0)/a} - 2e^{-(R-R_0)/a} |,$$

де U_0 , R_0 та a — параметри. Потенціал Морза зображеній на рис. 33.

Ван-дерваальську енергію можна з'язати з атомною полярізованістю, яка для ізотропного випадку дорівнює (див. (19.29)).

$$\beta = \frac{2}{3h} \sum_k \frac{\omega_{kn} |\vec{D}_{nk}|^2}{\omega_{nk}^2 - \omega^2}$$

і для стаціонарного поля ($\omega = 0$) може бути наблизено записана так:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{2e^2}{3h} \frac{1}{\bar{\omega}_{nk}} \sum_k (n | \vec{r} | k)(k | \vec{r} | n) = \\ &= \frac{2e^2}{3h \bar{\omega}_{nk}} (n | \vec{r}^2 | n). \end{aligned}$$

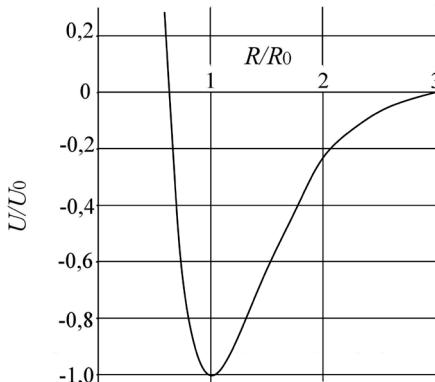


Рис. 33.

¹ F. London, R. Eisenschitz, Zs. f. Phys., 60, 491 (1930); див. Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, §63. J. C. Slater, a. J. G. Kirkwood, Phys. Rev., 37, 682 (1931).

² Див., наприклад, H. Margenau, Phys. Rev., 55, 1137 (1939).

³ Див. H. Margenau, Revs. Mod. Phys., 11, 1 (1939).

⁴ Див. Г. Бете, Квантовая механика... §63.

⁵ P. M. Morse, Phys. Rev. 34, 57 (1929).

Коли замінити $\hbar\bar{\omega}_{nk}$ на перший іонізаційний потенціал J , то

$$\beta = \frac{2e^2}{3J} \bar{r}^2; \quad (42.50)$$

звідси, використовуючи (42.46), одержуємо

$$E_2 = -\frac{a_H}{e^2}(V^2)_{00} = -\frac{1}{2J}(V^2)_{00} = -\frac{1}{2J} \cdot \frac{3}{2} \frac{J^2 \beta^2}{R^6} = -\frac{3}{4} \frac{J \beta^2}{R^6}. \quad (42.51)$$

Коли атоми не однакові, то, як показав Лондон¹, формула узагальнюється в такому вигляді:

$$E_2 = -\frac{3}{2} \frac{J_1 J_2}{J_1 + J_2} \frac{\beta_1 \beta_2}{R^6}. \quad (42.52)$$

Для багатоелектронних атомів ми матимемо суму членів типу (42.51).

§43. Коливна та обертальна структура молекулярних спектрів

Розвинута у §41 систематична адіабатична теорія збурень показала, що у адіабатичному наближенні електронний рух розраховується так, ніби положення ядер є фіксованим і при цьому роль потенціальної енергії ядер відіграє ефективний потенціал, який являє собою електронний терм — усереднену енергію електронів (її власне значення) в заданому стані і включає електростатичну енергію взаємодії ядер між собою для заданого нерухомого розташування ядер.

Для звичайних молекул наведений розгляд повинен бути уточнений в зв'язку з можливістю обертання молекул. У число ядерних координат тоді треба включати ще три координати, які описують обертання (три координати, які описують рух центра ваги всієї молекули, є тривіальними, ми можемо для зручності завжди розглядати систему координат, у якій центр ваги нерухомий). Наявність трьох обертальних координат приводить до появи у операторі кінетичної енергії ядер членів порядку κ^3 та κ^4 так, що замість (41.9) ми одержимо

$$T_N = \kappa^2 H_1^2 + \kappa^3 H_1^3 + \kappa^4 H_1^4. \quad (43.1)$$

Послідовне застосування теорії збурень за викладеною раніше схемою веде до рівняння для обертального руху молекули та до врахування взаємодії між обертальним та коливним рухами ядер та рухом електронів².

Ми не будемо виконувати цієї послідовної програми, а, обмежуючись розглядом двохатомних молекул, підемо простішим шляхом. Для двохатомної молекули електронний терм залежить лише від віддалі між двома ядрами r , так що ефективна потенціальна енергія в рівнянні для руху ядер може бути позначена через $U(r)$. Як відомо, задача про відносний рух двох частинок, що взаємодіють за центральним законом, зводиться до задачі одної частинки з приведеною масою μ в центральносиметричному полі $U(r)$.

Оператор Гамільтона для такої задачі ми могли б записати, коли б ввели ефективну потенціальну енергію (при заданому електронному стані), яка

¹ F. London, Zs. f. Phys. 63, 245 (1930).

² Загальна теорія збурень за малим параметром $\left(\frac{m}{M_0}\right)^{1/4} = \kappa$ вперше була дана Борном і Оппенгеймером (M. Born, R. Oppenheimer, Ann. d. Phys., 84, 457, (1927)).

складається з електронного терму $U(r)$ та усередненої за електронним рухом відцентрової енергії. Дійсно, коли б момент кількості руху ядер зберігався, то, за відомою теорією, ми мали би

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{M^2}{2\mu r^2} + U(r), \quad (43.2)$$

але, оскільки в молекулах рух електронів відбувається в полі, яке не володіє центральною симетрією через наявність декількох ядер, то закон збереження повного електронного моменту, а значить і моменту ядер, не має місця. Зберігається лише повний момент кількості руху молекули в цілому, що складається з моменту електронів та моменту ядер. Розглядаючи для простоти електронні терми, для яких повний спін електронів молекули дорівнює нулеві, відцентрову енергію зручно записати так:

$$\frac{1}{2\mu r^2} (\vec{K} - \vec{L})^2, \quad (43.3)$$

де \vec{K} — оператор повного моменту молекули, а \vec{L} — оператор повного орбітального моменту електронів. Тоді ефективна потенціальна енергія буде

$$W_k = U(r) + \frac{1}{2\mu r^2} \overline{(\vec{K} - \vec{L})^2}. \quad (43.4)$$

Позначаючи квантове число, що квантує оператор K^2 , через k , так що

$$K^2 = \hbar^2 k(k+1), \quad (43.5)$$

одержимо

$$W_k = U(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} k(k+1) + \frac{1}{2\mu r^2} (\overline{\vec{L}}^2 - 2\overline{\vec{L}\vec{L}}). \quad (43.6)$$

У двоатомній молекулі поле, у якому рухаються електрони, має аксіальну симетрію відносно осі центрів обох ядер, у зв'язку з чим проекція повного орбітального моменту електронів на цю вісь є теж інтегралом руху, як і повний момент \vec{K} . Позначимо величину проекції орбітального моменту електронів в одиницях \hbar через Λ (0, 1, 2...). У стані з певним L_z , $L_z = \Lambda$ середні значення інших компонент L_x, L_y , рівні нулеві, бо в представленні, в якому L_z діагональне, діагональні матричні елементи L_x та L_y рівні нулеві. Тому середнє значення L спрямоване по осі z і ми можемо написати

$$\overline{\vec{L}} = \vec{n}\Lambda, \quad (43.7)$$

де \vec{n} — одиничний вектор осі молекули. Момент кількості руху двох ядер \vec{M} за класичною механікою має напрям, перпендикулярний до лінії центрів, те ж саме має місце для оператора моменту \vec{M} , тобто

$$(\vec{K} - \vec{L})\vec{n} = 0, \quad \vec{K}\vec{n} = \vec{L}\vec{n}. \quad (43.8)$$

Отже, для власних значень маємо, відповідно,

$$\vec{K}\vec{n} = \vec{L}\vec{n} = \Lambda,$$

тобто проекція повного моменту \vec{K} на вісь молекули теж дорівнює Λ . Таким чином, у стані з певним Λ квантове число $k \geq \Lambda$. Підставляючи $\bar{\bar}{\vec{L}}\vec{K} = \Lambda \vec{n}\vec{K} = \Lambda^2$ у вираз для W_k , одержимо

$$W_k(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} k(k+1) + \frac{1}{2\mu r^2} (\bar{\bar{L}}^2 - 2\Lambda^2). \quad (43.9)$$

Приєднуючи останній член, який є функцією від r і залежить від електронного стану, до енергії $U(r)$, запишемо:

$$W_k(r) = W(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} k(k+1). \quad (43.10)$$

Рівняння для радіальної функції руху ядер $R(r)$ після підстановки

$$R(r) = \varphi(r)/r$$

матиме вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\varphi}{dr^2} + W_k(r)\varphi = E\varphi. \quad (43.11)$$

При невеликих k крива $W_k(r)$ не сильно відрізняється від електронного терма $U(r)$, але коли k велике, $W_k(r)$ стає всюди додатним. Звідси випливає, за теорією одновимірного рівняння Шредінгера, що при сильному обертанні $E > 0$ і спектр власних значень непереривний, що означає, що внаслідок дії відцентрових сил при сильному обертанні молекула дисоціює на атоми¹.

Обмежимось випадком порівняно невеликого обертання, так що $W_k(r)$ має мінімум при деякому $r = r_l$, і розкладемо $W_k(r)$ в ряд за степенями відхилення міжядерної віддалі від рівноважної $r = r_l$, з точністю до членів другого порядку включно:

$$W_k(r) = W_k(r_l) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 W_k}{dr^2} \right)_{r=r_l} (r - r_l)^2, \quad (43.12)$$

де

$$W_k(r_l) = W(r_l) + \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu r_l^2}. \quad (43.13)$$

Введемо позначення:

$$B_l = \frac{\hbar^2}{2\mu r_l^2} = \frac{\hbar^2}{2T_l}, \quad \left(\frac{d^2 W_k}{dr^2} \right)_{r=r_l} = \mu \omega_l^2, \quad r - r_l = \zeta. \quad (43.14)$$

Тоді (43.11) можна буде записати так:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\varphi}{d\zeta^2} + \left\{ W(r_l) + B_l k(k+1) + \frac{1}{2} \mu \omega_l^2 \zeta^2 \right\} \varphi = E\varphi. \quad (43.15)$$

¹ Для більшості молекул у нормальному стані при $r \rightarrow \infty$ молекула дисоціює на два ізольовані нейтральні атоми. $W_k(r)$ при цьому прямує до сталого $W_k(\infty)$ швидше ніж $1/r$. Лише для деяких випадків ми маємо дисоціацію на іони

Маючи на увазі, що $W(r_l)$ та $B_l k(k+1)$ є сталими, ми бачимо, що одержане рівняння є рівнянням Шредінгера для лінійного гармонічного осцилятора з власними значеннями

$$E' = E - W(r_l) - B_l k(k + 1).$$

Шукані рівні енергії E ми можемо на підставі цього визначити формулою

$$E = W(r_l) + B_l k(k + 1) + \hbar\omega_l(v + \frac{1}{2}), \quad (43.16)$$

$$(v = 0, 1, 2, \dots).$$

Отже, енергія молекули може бути представлена як сума трьох членів

$$E_{kv} = E_{el} + E_{rot} + E_v, \quad (43.17)$$

де

$$E_{el} = W(r_l), \quad (43.18)$$

електронна енергія разом з енергією взаємодії ядер при $r = r_l$ та додатком, залежним від електронного стану (від значення Λ , див (43.9); член

$$E_{rot} = B_l k(k + 1), \quad (43.19)$$

де B_l — так звана ротаційна стала, описує енергію обертання. При $\Lambda = 0$ формула (43.19) визначає рівні енергії системи двох жорстко з'язаних частинок, що обертається. Така система звуться ротором. В цьому разі квантові числа k квантують момент кількості руху самих ядер. Хвильові функції стаціонарних станів ротора є звичайними сферичними функціями. Для $\Lambda \neq 0$ залежна від кутів частина функції стаціонарного стану двоатомної молекули складніша і переходить у сферичні функції лише при $\Lambda = 0$. Останній член E_v описує коливання. Як ми бачимо, енергія обертання квантується, і якщо знехтувати слабкою залежністю ротаційної сталі від k , то віддаль між сусідніми рівняннями буде

$$\Delta E_{rot} = 2B_l(k + 1). \quad (43.20)$$

Ротаційна стала містить у знаменнику момент інерції молекули $I_l = \mu r_l^2$. Через це інтервали $\Delta E_{rot} \sim 1/\mu$. Вібраційні інтервали ΔE_v при заданій формі потенціальної енергії W_k пропорційні до $\frac{1}{\sqrt{\mu}}$. Інтервали між електронними рівняннями зовсім не залежать від приведеної маси μ . Оскільки $\frac{m}{\mu}$ є малим параметром теорії молекул (m — маса електрона), то ми маємо важливе співвідношення

$$\Delta E_{el} >> \Delta E_v >> \Delta E_{rot}. \quad (43.21)$$

Отже, енергетичний спектр двоатомної молекули має такий характер. Кожний електронний терм розщеплюється на групу рівнів під впливом коливного руху, а ці коливні рівні завдяки обертанню додатково розщеплюються в більш тонку структуру.

У нашому наближеному розгляді ми знехтували вищими членами розкладу $W_k(r)$ в ряд за степенями $r - r_l$, обмежившись гармонічним наближенням. Таке наближення є задовільним, коли коливання не є інтенсивними так, що

$|r - r_l| \ll r_l$. З теорії лінійного гармонічного осцилятора маємо, що ця умова означає, що

$$\sqrt{\frac{h}{\mu\omega_l}} \sqrt{v + \frac{1}{2}} \ll r_l, \quad (43.22)$$

тобто рівень коливань не повинен бути високим. У вищих наближеннях вже неможливо виділити в енергії коливну та обертальну частини зокрема, бо зв'язок між коливним та обертальним рухами стає сильним. При малих k та v , навпаки, цей зв'язок слабкий і ми можемо обмежитись адитивною формuloю (43.17) і навіть нехтувати залежністю B_l та ω_l від k (тобто покласти $r_l = r_0$).

Внаслідок наявності зв'язку між електронними та ядерними рухами при взаємодії молекули зі світлом, вбирання світла веде як до зміни електронного стану, так і до зміни стану руху ядер. У «адитивному» наближенні частота вбираного світла може бути подана формулою

$$\omega = \omega_{el} + \omega_0(v' - v) + \frac{B_0}{h} \left[\left(k' + \frac{1}{2} \right)^2 - \left(k + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (43.23)$$

Спектр вбирання молекули має характер смуг. Навколо спектральної лінії, яка відповідала б чисто електронному переходу, групується ціла смуга, структура якої визначається коливними рівнями.

Про систематику спектрів двоатомних молекул

Як ми вже зазначали, поле, в якому рухаються електрони молекули, не є центральносиметричним у зв'язку з наявністю декількох ядер, а тому і принцип систематики молекулярних спектрів повинен бути іншим, ніж спектрів атомних. У двоатомних молекулах поле має аксіальну симетрію, і ми можемо класифікувати молекулярні електронні терми за значеннями проекції вислідного орбітального моменту електронів на вісь молекули, яка зберігається.

Абсолютну величину цієї проекції ми позначали Λ , а терми з різними Λ прийнято позначати великими грецькими літерами

$$\begin{array}{ccccccccc} \Lambda & = & 0 & 1 & 2 & \dots \\ & & \Sigma & \Pi & \Delta & \dots \end{array} \quad (43.24)$$

Так само, як і в атомах, електронний стан молекули характеризується значенням повного спіну S . При $S \neq 0$ має місце виродження за напрямком повного спіну кратності $(2S + 1)$. При врахуванні релятивістських ефектів це виродження знімається й виливається у мультиплетну структуру. Як і в теорії атома, $2S + 1$ означає мультиплетність терма, і відповідне число пишеться зліва вгорі коло символу терма.

З властивостей симетрії гамільтоніана двоатомної молекули можна вивести ряд тверджень про електронні терми. Якщо здійснити відбиття у довільній площині, що проходить через вісь молекули, то енергія молекули залишиться незмінною. У той же час відповідний стан буде, взагалі кажучи, іншим, бо змінюється знак моменту кількості руху відносно осі. Внаслідок

цього всі стани з $\Lambda \neq 0$ є двократно виродженими¹. При $\Lambda = 0$ стан молекули не змінюється при описаному вище перетворенні, або точніше — хвильова функція помножується на сталу. Ця стала може дорівнювати $+1$ або -1 , у чому легко переконатись, беручи до уваги, що двократне відбиття в даній площині еквівалентне тотожному перетворенню. Отже, маємо дві групи Σ термів: Σ^+ та Σ^- , які відрізняються поведінкою відповідних хвильових функцій при відбитті в площині, яка проходить через вісь.

Якщо молекула складається з однакових атомів, то має місце інваріантність гамільтоніана відносно інверсії координат усіх електронів (координати ядер при цьому незмінні і початок координат обрано в середині відрізку, який з'єднує ядра). У зв'язку з комутацією оператора інверсії з оператором орбітального моменту, терми з певними Λ можна додатково розрізняти за їх парністю. Хвильова функція парних (g) станів не змінюється при інверсії, а непарних (u) змінює знак. Символ парності пишуть як індекс знизу з правого боку від символу терма.

Виходячи з наближення, в якому хвильова функція молекули є добутком електронної та ядерної функцій, відзначимо, що коли ядра у двоатомній молекулі тотожні, то ядерна хвильова функція повинна мати певну перестановочну симетрію відносно ядер. Якщо спін ядра цілий, вона повинна бути симетричною відносно перестановки ядер, а коли спін ядра півцілий — антисиметричною.

При нехтуванні спіновими взаємодіями ми можемо провести такі міркування. Парність ядерної функції Σ терма ($\Lambda = 0$) визначається її кутовою частиною, яка є звичайною сферичною функцією. Отже, при зміні знака координат ядер ядерна функція помножується на $(-1)^k$. Звідси випливає, що при цілому спіні ядер відповідна спінова функція повинна бути симетричною при парному k і антисиметричною при непарному k , а при півцілому спіні навпаки².

Для молекули водню стан з симетричною координатною ядерною функцією (антисиметричною спіновою) називають параводнем, а стан з антисиметричною координатною ядерною функцією (симетричною спіновою) ортовороднем³.

Зі сказаного випливає, між іншим, що параводень може бути у обертальних станах лише з парним k , а ортоворден з непарним k . Різниця енергій

$$E_{rot}(k) - E_{rot}(0) = B_l k(k+1) \quad (43.25)$$

для водню дорівнює

$$E_{rot}(k) - E_{rot}(0) = 59k(k+1) \quad (43.26)$$

Тому найнижчий рівень ортовородню ($k = 1$) лежить вище, ніж найнижчий рівень параводню ($k = 0$), і при низьких температурах ортоворден повинен бути нестійким. Але імовірність переходу ортовородню у параводень (при зіткненнях молекул) у звичайних умовах є дуже малою і орто- та параводень ведуть себе як різні гази, представлені у нормальному водні в статистичному

¹ Врахування взаємодії між електронним станом та обертанням приводить до розщеплення терма з $\Lambda \neq 0$ на два близьких — Λ подвоєння (J. H. Van Vleck, Phys. Rev., 33, 502 (1929)).

² Ми розглядаємо основний стан, в якому електронна функція симетрична відносно ядер.

³ Ці назви виникли за аналогією з теорією атома гелію.

співвідношенні 3:1. Коли сумарний спін протонів рівний $1h$, є три стани з трьома можливими орієнтаціями у зовнішньому магнітному полі. Наявність такої суміші проявляється у чергуванні інтенсивності обертельних ліній.

У загальному випадку двоатомних молекул з однаковими ядрами зі спіном Sh повне число спінових станів $(2S + 1)^2$ можна розділити на $(S + 1)(2S + 1)$ симетричних та $S(2S + 1)$ антисиметричних (частинні випадки цього правила ми розглядали в теорії атома гелію та молекули водню). Наше твердження можна довести шляхом аналогічного конструювання спінових функцій двочастинкової задачі при спіні, рівному Sh , де S — ціле, півціле або нуль. Внаслідок цього у газі, що перебуває в стані статистичної рівноваги, відношення числа молекул з парним та непарним k буде пропорційним до $(S + 1)/S$ при S , цілому або рівному нулеві, та $S/(S + 1)$ — при півцілому S . У зв'язку з цим виникає зміна інтенсивностей обертельних смуг у спектрах. Цей ефект можна використати для експериментального визначення спіну відповідних ядер¹.

Ми не будемо заглиблюватись далі у питання теорії молекулярних спектрів і обмежимося викладеним вище².

¹ Більш докладну теорію двоатомних молекул та питання теорії багатоатомних молекул, основані на теорії симетрії, можна знайти у книзі Л. Ландау, Е. Лифшица, Квантовая механика, гл. XI–XIII.

² Докладну теорію двоатомних молекул див. також К. Никольский, Квантовая механика молекул, ГГТИ, Л. - М., 1939, гл. VI, VII. Тут подано докладний список оригінальних джерел на той час. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, 1949; Г. Герцберг, Колебательные и врачательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, 1949; Г. Эйринг, Дж. Уолтер, Дж. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, 1948; М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, АН ССР, 1955; У. Козман, Введение в квантовую химию, ИЛ, 1960.

Розділ XIII

КРИСТАЛИ

§ 44. Одноелектронне наближення

Теорія кристалів з багатоелектронної точки зору може бути розвинена як теорія «великих молекул». Специфіка кристалічної структури, яка приводить до трансляційної симетрії, обумовлює, однак, можливість розробки спеціальних методів, за допомогою яких розкриваються особливості кристалічних систем.

Використовуючи адіабатичне наближення, ми будемо розглядати кристал як сукупність двох підсистем. Одна підсистема є кристалічною просторовою граткою, утвореною з додатних іонів (атомні залишки), які складаються з ядер та відповідних внутрішніх електронів¹, друга підсистема — сукупністю зовнішніх електронів всіх атомів, які рухаються в полі гратки і взаємодіють один з одним.

Розглянемо нашу систему на основі методу Хартрі. Система рівнянь Хартрі у позначеннях § 38 має вигляд (див. (38.39))

$$(E + B - \lambda_i)\psi_i = 0, \quad (44.1)$$

де ψ_i можна розглядати як координатну частину індивідуальної функції електрона.

Потенціал $U_0(\vec{r})$, створений іонною граткою, однаковий для всіх електронів, є періодичною функцією координат з періодом гратки. Розглянемо властивості самоузгодженого потенціалу В (див. (38.31)):

$$B = e^2 \sum_k \int \frac{|\psi_k(x', y', z')|^2 d\tau'}{\sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}}. \quad (44.2)$$

Нехай у першому наближенні заряд всіх електронів вважається рівномірно розподіленим так, що $B = \text{const}$, тоді сума $U_0(\vec{r}) + B$ буде періодичною функцією з періодом гратки і рівняння Шредінгера (44.1) буде рівнянням для руху електрона в просторово-періодичному полі, вивченим нами у § 16. Як ми знаємо, розв'язки такого рівняння мають форму

$$\psi_j(x, y, z) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{j\vec{k}}(x, y, z),$$

де

$$u_{j\vec{k}}(\vec{r} + \vec{n}) = u_{j\vec{k}}(\vec{r}),$$

¹Розглядаючи ядра і внутрішні електрони атомів як одне ціле, як атомний залишок, ми фактично використовуємо ще одне наближення. Така гіпотеза «твердих» іонів (атомних залишків) фізично обґрунтована сильною взаємодією внутрішніх електронів з ядром і вимагає поправки на певну «деформувальність» лише при врахуванні взаємодії носіїв струму з коливаннями гратки при розв'язанні кінетичних проблем.

якщо \vec{n} — вектор гратки (розв'язуємо просту гратку).

У зв'язку з цим у наступному наближенні маємо

$$B = e^2 \sum_j \int \frac{|u_{j\vec{k}}(x', y', z')|^2 d\tau'}{\sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}}. \quad (44.3)$$

Здійснимо трансляцію $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{n}$:

$$B(\vec{r} + \vec{n}) = e^2 \sum_j \int \frac{|u_{j\vec{k}}(x', y', z')|^2 d\tau'}{\sqrt{(x - x' + n_1 a_1)^2 + (y - y' + n_2 a_2)^2 + (z - z' + n_3 a_3)^2}}. \quad (44.4)$$

Після заміни змінних

$$x' = x'' + n_1 a_1, \quad y' = y'' + n_2 a_2, \quad z' = z'' + n_3 a_3 \quad (44.5)$$

одержимо

$$B(\vec{r} + \vec{n}) = \sum_j \int \frac{|u_{j\vec{k}}(x'' + n_1 a_1, y'' + n_2 a_2, z'' + n_3 a_3)|^2}{\sqrt{(x - x'')^2 + (y - y'')^2 + (z - z'')^2}} dx'' dy'' dz''. \quad (44.6)$$

і, завдяки періодичності «амплітуди» $u_{j\vec{k}}$,

$$B(\vec{r} + \vec{n}) = e^2 \sum_j \frac{|u_{j\vec{k}}(x'', y'', z'')|^2 d\tau''}{\sqrt{(x - x'')^2 + (y - y'')^2 + (z - z'')^2}} = B(\vec{r}). \quad (44.7)$$

Одержаній результат є точним для безмежного кристала, коли інтегрування поширюється на весь простір. Поняття періодичності у точному розумінні слова треба застосовувати до суми

$$B(x, y, z) + U_0, \quad (44.8)$$

яка відповідає умові електричної нейтральності кристала в цілому. Отже, при послідовному уточненні самоузгодженого потенціалу за методом Хартрі властивість періодичності повного потенціалу (44.8) буде зберігатися.

Наведені міркування показують, шляхом яких наближень ми приходимо до зведення задачі про N взаємодіючих електронів у полі нерухомої іонної гратки до N одноелектронних задач (однакових) про рух одного електрона у деякому просторово-періодичному полі, період якого співпадає з періодом гратки. У § 16 ми вивчили енергетичний спектр електрона в періодичному полі, а зараз розглянемо основи так званої зонної теорії кристалів.

Основи зонної теорії кристалів

Розглянемо тепер елементи теорії, яка дає змогу вивчити характер хвильових функцій і енергетичного спектра електрона в періодичному полі тривимірної гратки.

Припустимо спочатку, що потенціал гратки малий в порівнянні з енергією електрона. Тоді в рівнянні Шредінгера потенціальну енергію V можна розглядати як збурення, а незбуреною задачею вважати рівняння Шредінгера для вільного електрона. Такий підхід відомий під назвою наближення, що

виходить з вільних електронів, і був вперше розвинений Бете і Пайерлсом¹. Отже, рівняння

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \quad (44.9)$$

будемо розв'язувати за теорією збурень. Незбурене рівняння

$$\Delta\psi^0 + \frac{2m}{\hbar^2}E^0\psi^0 = 0 \quad (44.10)$$

має розв'язками плоскі хвилі²

$$\psi^0 = e^{i(\vec{k}\vec{r})} \quad (44.11)$$

і відповідні власні значення дорівнюють:

$$E^0 = \frac{\hbar^2}{2m}k^2. \quad (44.12)$$

Накладаючи умову періодичності (див. § 16):

$$\psi(\vec{r} + n_1 G\vec{a}_1 + n_2 G\vec{a}_2 + n_3 G\vec{a}_3) = \psi(\vec{r}),$$

при якій

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{G}(\varkappa_1 \vec{b}_1 + \varkappa_2 \vec{b}_2 + \varkappa_3 \vec{b}_3)$$

і нормуючи функції ψ_0 в основній області

$$\psi^0 = \Omega^{-1/2}e^{i(\vec{k}\vec{r})}, \quad (44.13)$$

де Ω — об'єм основної області, одержимо в першому наближенні теорії збурень

$$E^1 = \int_{\Omega} V|\psi^0|^2 d\tau = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V d\tau = V_{000}; \quad (44.14)$$

поправка першого наближення до енергії дорівнює просторовому середньому від періодичної потенціальної енергії, а V_{000} — є посівний член в розкладі V у потрійний ряд Фур'є.

Друге наближення, як відомо, можна записати так:

$$E^2 = \sum_n \frac{|\int \psi_0^0 \overline{\psi}_n^0 V d\tau|^2}{E_0^0 - E_n^0} = \sum_{k'_1, k'_2, k'_3} \frac{|\int e^{i(\vec{k}\vec{r})} e^{-i(\vec{k}'\vec{r})} V d\tau \Omega^{-1}|^2}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k}'}^0}. \quad (44.15)$$

Далі, оскільки V має період кристалічної гратки, то матричний елемент

$$V_{kk'} = \Omega^{-1} \int V e^{i(k - k', \vec{r})} d\tau \quad (44.16)$$

¹R. Peierls, Ann. d. Phys., 4, 121 (1930); H. Bethe, Ann. d. Phys., 97, 55 (1928).

²Тут \vec{k} так званий «вільний хвильовий вектор».

відмінний від нуля лише тоді, коли експонента володіє тим же періодом, тобто, коли

$$\vec{k}' - \vec{k} = 2\pi\vec{g}. \quad (44.17)$$

У цьому випадку $V_{kk'}$ дорівнює V_g -коєфіцієнту Фур'є у розкладі потенціальної енергії і, таким чином,

$$E^2 = \sum_{\vec{g}} \frac{|V_g|^2}{E^0_{\vec{k}} - E^0_{\vec{k}+2\pi\vec{g}}} = \sum_{\vec{g}} \frac{|V_g|^2}{\vec{k}^2 - (\vec{k} + 2\pi\vec{g})^2}, \quad (44.18)$$

або

$$E^2 = -\frac{m}{2\pi h^2} \sum_{\vec{g}} \frac{|V_g|^2}{(\vec{g}, \vec{k} + \pi\vec{g})}. \quad (44.19)$$

Для того, щоб прийнята нами схема теорії збурень була поправною, знаменники у формулах (44.18), (44.19) не повинні бути малими; коли для якого-небудь вектора оберненої гратки \vec{g} наближено виконується умова

$$k^2 = (\vec{k} + 2\pi\vec{g})^2. \quad (44.20)$$

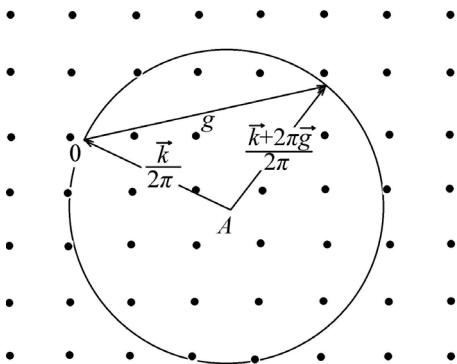


Рис. 34.

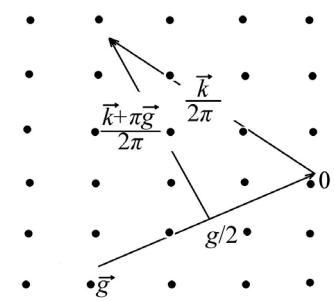


Рис. 35.

то збурення, яке вноситься граткою, перестає бути малим. Для всіх \vec{k} , для яких умова (44.20) хоч наближено виконується, ми маємо порушенні збіжності ряду теорії збурень і не можемо користуватись виведеними формулами. Умова (44.20) збігається з умовою Лауе—Брегга для відбиття електронної хвилі від плоскої сітки гратки — вектор $\vec{k} + 2\pi\vec{g}$ є хвильовим вектором відбитої хвилі.

Для наочного встановлення умов виконання (44.20) при заданому векторі \vec{k} падаючої електронної хвилі використаємо так звану побудову Евальда¹. Накреслимо обернену гратку, відповідну до розглядуваного кристала і проведемо з точки, обраної за початок, вектор $-\frac{\vec{k}}{2\pi}$. Вектор, проведений з кінцевої точки вектора $-\frac{\vec{k}}{2\pi}$ (точки поширення) у вузол \vec{g} дорівнюватиме $\frac{\vec{k}}{2\pi} + \vec{g}$. Якщо тепер побудувати навколо точки поширення сферу з радіусом

¹P. P. Ewald, Ann. d. Phys. 54, 519, 557 (1917). Див. Г. Бете и А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, ОНТИ, Л.—М., (1938), § II.

$\frac{\vec{k}}{2\pi}$ (сфера поширення, див. рис. 34), то умова (44.20) буде виконуватись для всіх точок \vec{g} , які лежать на сфері поширення або поблизу її. Для того, щоб встановити, для яких \vec{k} при фіксованому \vec{g} має місце умова Лауе—Брегга, використаємо метод Бріллюена¹. З (44.19) бачимо, що знаменник у формулі для E^2 дорівнює нулеві, коли $\vec{g} \perp \vec{k} + \pi\vec{g}$ задовольняється. Розглянемо знову обернену гратку та зобразимо площину, перпендикулярну до вектора \vec{g} , яка проходить на віддалі $\frac{g}{2}$ від початку. Після цього проведемо з початкової точки хвильовий вектор $\frac{\vec{k}}{2\pi}$ (див. рис. 35). Якщо кінцева точка цього вектора лежить у побудованій площині, то умова $\vec{g} \perp \vec{k} + \pi\vec{g}$ задовольняється.

Уявімо собі, що таку побудову ми проробили для всіх \vec{g} , тобто побудуємо обернену гратку з сталою гратки, рівною половині сталої первісної гратки і через кожний вузол проведемо площину, нормальну до лінії, що з'єднує його з початком. Тоді бріггівського відбиття слід чекати для всіх тих хвиль, для яких кінцева точка хвильового вектора $\frac{\vec{k}}{2\pi}$ буде розташована поблизу побудованих площин. Площини, поблизу яких виконується умова Брегга, ділять \vec{k} -простір на багато зон, які називаються зонами Бріллюена. Хвильовий вектор \vec{k} тут не є приведеним, і для того, щоб енергія була однозначною функцією від \vec{k} , можна покласти вимогу непереривності енергії як функції від \vec{k} , в межах кожної бріллюенівської зони і додатної раптової зміни при переході через границю зони назовні. При такій умові в граничному випадку $V \rightarrow 0$ хвильова функція електрона непереривно переходить у функцію вільного електрона (а хвильовий вектор можна називати вільним на відміну від приведеного). Повернемося тепер до нашої задачі і припустимо, що при заданому \vec{k} умова Брегга наближено виконується лише для одного \vec{g} . Ми маємо тут випадок близьких власних значень (див. § 10). За загальною теорією, за функцію нульового наближення необхідно обрати лінійну комбінацію власних функцій, що відповідають розглядуваним двом близьким рівням:

$$\psi^0 = c_1 e^{i(\vec{k}\vec{r})} + c_2 e^{i(\vec{k}+2\pi\vec{g}, \vec{r})}, \quad (44.21)$$

і за звичайним методом ми одержимо

$$E = \frac{h^2}{4m} \left[k^2 + (\vec{k} + 2\pi\vec{g})^2 \right] + V_{000} \pm \sqrt{|V_g|^2 + \frac{h^4}{m^2} (\pi\vec{g}, \vec{k} + \pi\vec{g})^2}. \quad (44.22)$$

Позначимо тепер складову хвильового вектора у напрямку \vec{g} через $-\vec{k}'$, а складову, перпендикулярну до \vec{g} , через \vec{k}'' . Тоді

$$\begin{aligned} E_{\vec{k}+2\pi\vec{g}} - E_{\vec{k}} &= \frac{h^2}{2m} \left[(\vec{k} + 2\pi\vec{g})^2 - k^2 \right] = \frac{h^2}{2m} \left[4\pi(\vec{k}\vec{g}) + 4\pi^2 g^2 \right] = \\ &= \frac{2h^2}{m} \pi\vec{g}(\pi\vec{g} - \vec{k}'). \end{aligned} \quad (44.23)$$

Умова Брегга задовольняється, коли

$$\eta = \pi g - k' = 0, \quad (44.24)$$

¹Див. Л. Бріллюен, Квантовая статистика, ГНТИУ, Хар'ков—Киев (1934), §§ 97—99; L. Brillouin, C. r. Acad. Sci. Paris, 191, 198, 292 (1930).

де η — називається недостатком резонансу. Складові \vec{k}' , \vec{k}'' визначаються рівняннями $\vec{k}' = -\vec{k}' \frac{\vec{g}}{g}$, $(\vec{k}'', \vec{g}) = 0$, $\vec{k}^2 = \vec{k}'^2 + \vec{k}''^2$. Отже, для E можемо записати вираз

$$E = \frac{h^2}{2m} k''^2 + E_g + V_{000} + \frac{h^2}{2m} \eta^2 \pm \sqrt{V_g^2 + 2E_g \frac{h^2}{m} \eta^2}, \quad (44.25)$$

де $E_g = \frac{h^2}{2m} \pi^2 g^2$ має зміст кінетичної енергії електрона, що рухається перпендикулярно до відбиваючої сітки і відбивається за Бреггом. Припустимо, що умова Брегга наближено виконується, тобто, згідно з (44.23),

$$\begin{aligned} \eta &\ll \pi g \frac{V_g}{2E_g} \\ \left(|E_{\vec{k}+2\pi\vec{g}} - E_{\vec{k}}| \ll 2|V_g| \right). \end{aligned} \quad (44.26)$$

Ми можемо розкласти вираз для енергії в ряд за степенями η і одержимо

$$\begin{aligned} E_1 &= E_g + \frac{h^2}{2m} k''^2 + V_{000} + |V_g| + \frac{h^2}{2m} \eta^2 \left(\frac{2E_g}{|V_g|} + 1 \right) + \dots \\ E_2 &= E_g + \frac{h^2}{2m} k''^2 + V_{000} - |V_g| - \frac{h^2}{2m} \eta^2 \left(\frac{2E_g}{|V_g|} - 1 \right) + \dots, \end{aligned} \quad (44.27)$$

відповідно, для вищого і нижчого власних значень. Коли брэггівська умова виконується точно ($\eta = 0$), ми одержуємо два власні значення, які віддалені одне від одного на величину $2|V_g|$:

$$\begin{aligned} E_{max} &= E_g + V_{000} + \frac{h^2}{2m} k''^2 + |V_g| \\ E_{min} &= E_g + V_{000} + \frac{h^2}{2m} k''^2 - |V_g|. \end{aligned} \quad (44.28)$$

При неточному виконанні умови Брегга більше власне значення лежить вище E_{max} , а менше нижче E_{min} . Отже, між E_{max} та E_{min} (при заданому k'') не лежить ні одного власного значення енергії електрона. Таким чином визначається заборонена смуга енергії.

Наближення, що виходить із зв'язаних електронів. Метод Блоха¹

Будемо виходити тепер з іншого припущення і вважатимемо, що енергія зв'язку електронів з атомами кристала багато більша за кінетичну енергію їх руху крізь гратку. Відповідна модель виглядає так, що електрон більшість часу перебуває коло якого-небудь атома гратки і лише іноді переходить від одного атома до другого. Знання потенціальної енергії в областях між атомами не є для нас зараз важливим, оскільки ці області є потенціальними бар'єрами і хвильова функція там мала. В області же поблизу атома хід потенціальної енергії повинен бути схожим до ходу потенціальної енергії електрона у вільному атомі. Отже, власна функція електрона безпосередньо

¹F. Bloch, Zs. f. Phys. 52, 555 (1929); Див. Г. Бете и Л. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, § 12.

поблизу вузла гратки повинна бути досить близькою до власної функції деякого квантового стану вільного атома ψ_0 .

Коли ми обмежимось розглядом s -станів, для яких функція електрона у вільному атомі залежить лише від віддалі до ядра, та гратками Браве, то якщо електрон перебуває біля атома номер \vec{n} , його власну функцію можна апроксимувати так:

$$\psi \sim c\psi_0(|\vec{r} - \vec{n}|), \quad (44.29)$$

де \vec{r} — радіус-вектор електрона, а \vec{n} — вектор гратки, який визначає положення відповідного вузла гратки. Якщо ми тепер врахуємо трансляційне виродження, яке в зв'язку з тим, що в нульовому наближенні ми припускаємо, що електрон знаходиться поблизу одного з атомів і нехтуємо впливом інших атомів на нього, каже, що енергія залишиться незмінною, на якому би атомі (вузлі) з основної області не перебував електрон (в тому самому стані), то мусимо написати для нульового наближення хвильової функції

$$\psi = \sum_{\vec{n}} c_{\vec{n}} \psi_0(|\vec{r} - \vec{n}|), \quad (44.30)$$

і, нарешті, згідно з теоремою Блоха,

$$\psi_k = \sum_{\vec{n}} ce^{i(\vec{k}\vec{n})} \psi_0(|\vec{r} - \vec{n}|). \quad (44.31)$$

Функція (44.31) задовольняє всім вимогам. Біля вузла \vec{n} головне значення має тільки $\psi_0(\vec{r} - \vec{n})$, і далі,

$$\begin{aligned} \psi_k(\vec{r} + \vec{m}) &= c \sum_{\vec{n}} e^{i(\vec{k}\vec{n})} \psi_0(|\vec{r} + \vec{m} - \vec{n}|) = \\ &= ce^{i(\vec{k}\vec{m})} \sum_{\vec{n}} e^{i(\vec{k}, \vec{n} - \vec{m})} \psi_0(|\vec{r} - (\vec{n} - \vec{m})|), \end{aligned}$$

тобто

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{m}) = e^{i(\vec{k}\vec{m})} \psi_k(\vec{r}),$$

у згоді з теоремою Блоха (див. § 16)¹.

За загальною теорією,

$$E = \frac{\int \bar{\psi} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \psi d\tau}{\int |\psi|^2 d\tau}, \quad (44.32)$$

де ψ — хвильова функція, а $V(\vec{r})$ — повний потенціал. Якщо $U(r)$ — потенціальна енергія електрона у вільному атомі, то ψ_0 задовольняє рівняння

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_0 - U(r) \right) \psi_0 = 0, \quad (44.33)$$

де E_0 — повна енергія електрона у вільному атомі. Підставляючи (44.31) у (44.32), з урахуванням (44.33), одержимо

$$E = E_0 + \frac{\int \sum_{\vec{n}'} e^{-i(\vec{k}\vec{n}')}\bar{\psi}_0(|\vec{r} - \vec{n}'|) \sum_{\vec{n}} e^{-i(\vec{k}\vec{n})}(V(\vec{r}) - U(|\vec{r} - \vec{n}|))\psi_0(|\vec{r} - \vec{n}|)d\tau}{\int \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{n}'} e^{i(\vec{k}, \vec{n} - \vec{n}')} \bar{\psi}_0(|\vec{r} - \vec{n}'|) \psi_0(|\vec{r} - \vec{n}|)d\tau} \quad (44.34)$$

¹ В розглядуваному методі Блоха використовується приведений вектор \vec{k} .

Для граток Браве інтеграли залежать лише від різниці $\vec{n} - \vec{n}'$, а не від \vec{n} та \vec{n}' , зокрема, з огляду на це сума по одному з індексів, наприклад \vec{n}' , дасть множник G^3 , який скорочується. Якщо далі зробити заміну $\vec{n} - \vec{n}' \rightarrow -\vec{n}$ та $\vec{r} - \vec{n} \rightarrow \vec{r}$, то для енергії електрона в гратці одержимо

$$E = E_0 + \frac{\sum_n \int \overline{\psi_0}(|\vec{r} - \vec{n}|) [V(\vec{r}) - U(r)] \psi_0(r) e^{-i(\vec{k}\vec{n})} d\tau}{\sum_n \int \overline{\psi_0}(|\vec{r} - \vec{n}|) \psi_0(r) e^{-i(\vec{k}\vec{n})} d\tau} \quad (44.35)$$

Для обчислення сум по \vec{n} треба взяти до уваги такі міркування. При великих $|\vec{n}|$ функції $\psi_0(r)$ та $\psi_0(|\vec{r} - \vec{n}|)$ майже не перекриваються і інтеграли, практично, обертаються в нуль, тому ми можемо обмежити суму лише тими \vec{n} , що відповідають найближчим сусідам вузла з $\vec{n} = 0$. У знаменнику член з $\vec{n} = 0$ набагато більший від всіх інших, бо $\int |\psi_0(r)|^2 d\tau = 1$, а $\int \overline{\psi_0}(|\vec{r} - \vec{n}|) \psi_0(r) d\tau = S \ll 1$ вже для найближчих сусідів¹. У чисельнику, навпаки, вклад від атома $\vec{n} = 0$ та вклади від сусідів — того самого порядку. Дійсно, інтеграл

$$K = \int |\psi_0(r)|^2 [V(\vec{r}) - U(r)] d\tau \quad (44.36)$$

буде зменшений завдяки тому, що різниця $V(\vec{r}) - U(r)$ мала при $r \approx 0$, а інтеграл

$$A_{\vec{n}} = \int \overline{\psi_0}(|\vec{r} - \vec{n}|) [V(\vec{r}) - U(r)] \psi_0(r) d\tau \quad (44.37)$$

буде збільшений коло сусіднього атома, бо при $\vec{r} \approx \vec{n} \neq 0$ потенціал нульового атома $U(r)$ у цьому місці майже дорівнює нулеві, а $V(\vec{r})$ досить велике.

Таким чином, ми можемо нехтувати інтегралами неортогональності S у порівнянні з одиницею, але повинні зберігати A поряд з K . При таких умовах маємо

$$E = E_0 + K + \sum_{\vec{n} \neq 0} A_{\vec{n}} \exp[-i(\vec{k}\vec{n})], \quad (44.38)$$

де сума поширюється по всіх найближчих сусідах атома $\vec{n} = 0$. Нехай: кожний атом має Z найближчих сусідів (координаційне число), які всі однаково віддалені від нульового атома, причому всі атоми в гратці вважаємо однаковими. Тоді, позначивши через A значення інтеграла $A_{\vec{n}}$ при переході до якого-небудь сусіда, одержимо

$$E = E_0 + K + A \sum_{\vec{n}} e^{-i(\vec{k}\vec{n})}. \quad (44.39)$$

Для простої кубічної гратки сусіди нульового атома мають координати $n_i = \pm 1$, $n_k = 0$ ($i \neq k$) ($i, k = 1, 2, 3$), отже, підставляючи ці значення n_1, n_2, n_3 , приходимо до виразу

$$E = E_0 + K + 2A(\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta), \quad (44.40)$$

де $\xi = (\vec{k}\vec{a}_1)$, $\eta = (\vec{k}\vec{a}_2)$, $\zeta = (\vec{k}\vec{a}_3)$.

¹ Треба мати на увазі, що функції $\psi_0(|\vec{r} - \vec{n}|)$ та $\psi_0(|\vec{r} - \vec{n}'|)$ при $\vec{n} \neq \vec{n}'$ не є ортогональними, бо вони є функціями різних атомів.

У виразі для енергії ми маємо три частини. Перша E_0 є енергія електрона у вільному атомі. Постійний додаток K описує потенціальну енергію електрона в полі, створеному всіма іншими атомами (крім того, на якому перебуває електрон), усереднену за допомогою хвильової функції того атома, на якому знаходиться електрон. Головне значення має третій додаток, який показує, що кожному дискретному рівню енергії вільного атома відповідає в періодичному полі гратки ціла смуга щільно розташованих рівнів, ширина якої для нашого прикладу простої гратки 12 Å . Всередині смуги енергії із зростанням квазімпульсу енергія зростає, бо A взагалі від'ємне (у всякому разі для моделі s -станів, яку ми розглянули).

Для малих значень квазімпульсу (малі ξ, η, ζ) косинуси можна розкласти в ряд, і ми одержимо в квадратичному наближенні

$$E = E'_0 + |A|k^2, \quad (44.41)$$

де $E'_0 = E_0 + K + 6A$ є нижньою границею дозволеної смуги енергії. Таким чином, поблизу краю смуги енергія квадратично залежить від квазімпульсу і залежність ця формально подібна до залежності енергії від імпульсу для вільного електрона (треба мати на увазі, що зараз \vec{k} — приведений хвильовий вектор, а для вільного електрона \vec{k} — «вільний»). На підставі цього формулу (44.41) можна переписати так:

$$E = E'_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2, \quad (44.42)$$

де $m^* = \frac{\hbar^2}{2|A|}$ — так звана ефективна маса.

Маючи на увазі приведений хвильовий вектор \vec{k} , ми розглядаємо лише такі значення хвильових векторів \vec{k} , кінцеві точки яких потрапляють у найбільш внутрішню зону Бріллюена. Для простої кубічної гратки ця зона має форму куба ($-\pi < \xi, \eta, \zeta < \pi$)¹.

Розгляд двох протилежних за змістом наближень у теорії тривимірного періодичного поля показує, що в обох «границьких» випадках ми одержали якісно тотожні результати. Головними є два висновки.

1. Спектр енергії у задачі про електрон у періодичному полі є непереривним спектром, в якому існують розриви, — смуги дозволеної енергії, взагалі кажучи, розділяються смугами заборонених значень енергії.

2. Характеристика цих смуг така: з ростом енергії ширина дозволених смуг збільшується, а ширина заборонених смуг зменшується.

Якщо застосувати розвинену зонну теорію до задач про реальні кристали, незважаючи на грубість наближень, що лежать в її основі, то ясно, що при малих енергіях електронів кращим є наближення, що виходить із зв'язаних електронів, а при досить великих енергіях перевага на боці наближення, що виходить із вільних електронів.

¹Для іншого типу граток ми одержуємо деяло інші результати. Так, наприклад, для гранецентрованої кубічної гратки маємо $E'_0 = E_0 + K + 12A$ ($Z=12$), а для об'ємноцентрованої: $E'_0 = E_0 + K + 8A$ ($Z=8$); для останньої перша зона Бріллюена має форму ромбічного додекаедра.

Заповнення смуг енергії

Як ми знаємо (§ 16), число станів в енергетичній смузі дорівнює числу атомів в основній області. Отже, коли кожний з G^3 атомів приносить з собою у кристал один електрон, то всі ці G^3 електронів можна розмістити в найнижчій смузі. Коли врахувати спін електрона, то кількість станів, у яких можна розмістити електрони, подвоюється. Так, коли б у вільному атомі була зайнятою лише K -оболонка (гелій), то при утворенні кристала електрони заповнили би нижчу смугу енергії (це відповідає в просторі квазімпульсів першій зоні Бріллюена). Аналогічне становище буде для всіх атомів з замкненими оболонками. Доти, доки ми не беремо до уваги можливості перекриття смуг енергії, відповідні смуги будуть повністю зайняті електронами з замкнених оболонок атомів. Отже, у випадку атомів, що мають тільки замкнені оболонки, існуватимуть цілком заповнені смуги енергії, а вище них цілком пусті смуги.

Найвищу із заповнених смуг ми будемо називати нормальнюю зоною, а найнижчу з незаповнених смуг — зоною провідності. Кристал, для якого енергетична зонна схема характерна тим, що нормальна зона цілком заповнена, а зона провідності пуста, є діелектриком (або напівпровідником; див. далі).

Оскільки всі стани руху у нормальній зоні є зайнятими, електрони, стани яких належать до цієї зони, не можуть створювати результуючого струму. У кожний момент кількість електронів, які рухаються крізь гратку в даному напрямку, є рівною кількості електронів, що рухаються в протилежному напрямку. Прикладене ззовні поле не змінює положення, бо перерозподіл електронів по імпульсах, необхідний для того, щоб частину електронів, які рухаються в напрямку, протилежному до напрямку електричних сил, перевести в стани руху вздовж цього напрямку, є неможливим у межах нормальної зони через зайнятість станів¹.

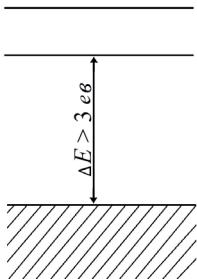


Рис. 36.

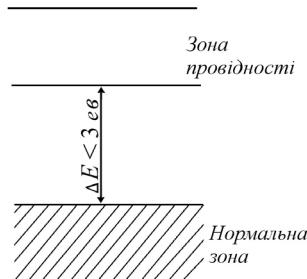


Рис. 37

Такий кристал може почати проводити струм лише тоді, коли частина електронів нормальної зони, внаслідок збудження кристала, перейде в пусту зону провідності. Збудження кристала може реалізуватись завдяки нагріванню, опромінюванню і т. д.

Якщо ширина забороненого інтервалу енергій між нормальнюю зоною та зоною провідності є великою (рис. 36), то кристал з розглянутуою схемою заповнення станів є діелектриком (ізолятором). Коли ж цей інтервал не є великим (рис. 37), то ми маємо справу з напівпровідником.

¹ Якщо поля 10^6 в/см . При досить великих полях можливий перехід з нормальнюї зони у зону провідності шляхом тунельного ефекту.

У випадку металів зонна теорія приводить до іншої картини заповнення енергетичних смуг. Для металів характерним є (знову, доки ми не розглядаємо можливості перекриття смуг енергії) цілковите заповнення нормальної зони та лише часткове заповнення зони провідності. Те, що кристал з такою енергетичною схемою буде провідником, є очевидним, бо у зоні провідності до заповнених рівнів як завгодно близько (практично) підходять рівні вакантні. У зв'язку з цим, як завгодно мале (в принципі) зовнішнє поле викликає результуючий струм.

Взагалі кажучи, структура енергетичних смуг тривимірної гратки є складною і загальне чітке правило важко сформулювати. Загальна теорія руху електронів в періодичному полі (§ 16) дозволяє подати таке загальне твердження: кристали, утворені з атомів з непарним порядковим номером та з структурою простої гратки Браве, повинні бути металами. Неметалічні кристали повинні утворюватись з атомів, які мають парний порядковий номер, або мати структуру, при якій до елементарної ячейки входить парне число атомів.

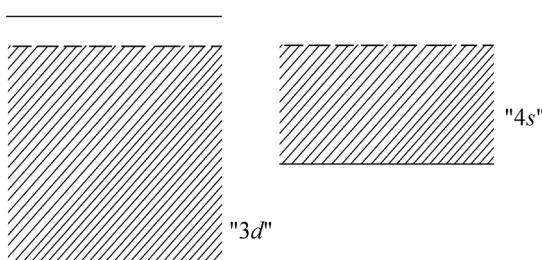


Рис. 38.

Для ряду металів треба вважати, що має місце перекриття енергетичних смуг. Наприклад, для Cu ми можемо чекати, що смуга, яка відповідає атомному рівню $3d$, перекривається смugoю, що відповідає стану $4s$, оскільки віддалі між цими термами вільного атома є малою ($\sim 1,44 \text{ eV}$) і може бути меншою за ширину відповідних смуг. Внаслідок перекриття смуга « $4s$ » буде заповненою більше ніж наполовину, а смуга « $3d$ » буде обсаджена електронами неповністю (рис. 38).

Аналогічне становище має місце для Ag і Au та ряду інших металів. Наприклад, для Mg повинні перекриватись смуги « $3s$ » та « $3p$ », інакше смуга « $3s$ » була б повністю зайнятою, а смуга « $3p$ » — пустою, а це відповідало би діелектричній схемі енергетичного спектра.

Загальне обговорення зонного наближення

Як ми бачили, два цілком різних наближення, а саме: наближення вільних та зв'язаних електронів приводять до однакових якісних тверджень відносно енергетичного спектра електронів у кристалі. Це не означає, однак, що якабудь з розглянутих моделей є доброю для всіх електронів кристала. Досить вказати, що було би фізично невірним застосовувати уявлення про майже вільні електрони та зони Бріллюена до K -електронів. Краще електрони внутрішніх оболонок вважати належними до атомного залишку і лише зовнішні електрони розглядати за одним з двох розглянутих методів (метод Пайерлса та метод Блоха) або за допомогою іншої моделі.

Як вказав Френкель¹, основні положення зонної теорії можуть бути застосовані до «зайвих» по відношенню до кристала електронів. Ці зайві електрони можуть бути внесені до ячейки ззовні кристала або з'явитися в результаті пересадки електрона з одного нормальногого атома на другий атом (у випадку іонного кристала треба говорити про пересадку з одного нормального іона на другий).

Отже, коли говорити взагалі про можливість застосування зонної теорії, то тільки по відношенню до цих зайвих електронів. При цьому зонне наближення буде вірним для цих зайвих електронів, коли виконуються такі умови:

1. Концентрація «аномальних» атомів (з зайвим електроном) повинна бути настільки малою, щоб можна було вважати кожний колективізований зайвий електрон таким, що «загубився» серед нормальніх, однакових атомів.

2. Середня віддаль між «аномальними» атомами повинна бути так великою, щоб взаємодію між зайвими електронами не треба було враховувати.

3. Треба, нарешті, щоб поява зайвого електрона на атомі (чи іоні у іонному кристалі) не змінювала стану власних електронів атома.

Всі ці якісні умови не виконуються у випадку металів, а у випадку неметалічних кристалів ці умови часто можна вважати наближено задоволеними. У зв'язку з цим, зонна теорія як теорія руху електрона в періодичному полі, строго кажучи, не має змісту для металів і, навпаки, в ряді питань теорії діелектриків та напівпровідників є задовільним наближенням.

Відмітимо, що зонна теорія історично вперше була розвинена саме для металів і привела до цілого ряду важливих успіхів. Цей факт, що теорія не обґрунтована у випадку металів, приводить для них у цілій низці питань до добрих результатів, вимагає спеціального пояснення, яке міститься у багатоелектронній теорії кристалів, що розкриває зміст поняття «носій струму» в кристалах.

Розглянемо зараз деякі питання зонної теорії, маючи на увазі неметалічні кристали. Передусім, повернемося до схеми енергетичного спектра.

При абсолютному нулі температури та відсутності можливостей збудження кристала через його опромінення енергетична схема зводиться до заповненої нормальню зони та пустої зони провідності². При наявності збудження теплової чи іншої природи електрон з нормальної зони може бути переведений до зони провідності, при цьому в нормальній зоні залишається вакантний стан — дірка. Переход електрона у зону провідності та утворення дірки в нормальній зоні відповідає виникненню двох «аномальних» атомів (чи іонів) у гратці, достатньо віддалених один від одного.

Переміщеню електрона в зоні провідності та переміщенню дірки в нормальній зоні відповідають переміщення «аномальних» станів атомів по гратці. Рекомбінація протилежних аномальних станів означає в зонній схемі переход електрона із зони провідності у дірку в нормальній зоні.

Процеси утворення пари електрон-дірка та їх рекомбінація виходять за рамки зонної теорії. У зонну схему також не вкладаються стани, в яких електрон та дірка не є достатньо віддаленими, так що взаємодія між ними є помітною (екситон Мотта). Не має місця в зонній схемі також збудження, при якому електрон не переноситься з одного атома на інший, а переходить у

¹ Я. И. Френкель, Вестник АН СССР № 10 (1946).

² Заповнених зон може бути декілька, а пустих зон є багато, але досить розгляdatи найвищу з заповнених (нормальна) та найнижчу з пустих (зона провідності).

більш високий стан (електрон та дірка на одному атомі — екситон Френкеля). Ці особливі збудження кристала, як і деякі інші, може розглядати лише багатоелектронна теорія.

Незважаючи на те, що в електричному сенсі дірка веде себе як додатній заряд, в рамках зонної схеми знаходить тлумачення лише зона провідності. Тлумачення нормальної зони за Блохом є фактично неможливим.

Описуючи рух зайвого електрона, тобто електрона в зоні провідності (при виконанні сформульованих вище умов), ми в задовільному наближенні формулюємо одноелектронну задачу. Ті ж електрони, що заповнюють нормальну зону, є власними електронами гратки і їх опис не може бути зведений до одноелектронної задачі. Електрони нормальної зони описуються хвильовою функцією системи частинок і при наявності дірки в колективній хвильовій функції буде бракувати сукупності координат відсутнього електрона — така функція в деякому розумінні описує одну дірку.

Перш ніж перейти до багатоелектронної теорії кристалів, розглянемо ще деякі питання, які не виходять за межі одноелектронного підходу.

§ 45. Порушення періодичності потенціалу. Дефекти гратки

Всяке порушення ідеальності кристалічної градки веде до порушення періодичності потенціалу. Дефекти у структурі гратки ведуть до виникнення в енергетичному спектрі електрона дискретних рівнів, розташованих в забороненому інтервалі енергій. Ці рівні називаються локальними у зв'язку з тим, що відповідна хвильова функція володіє більш-менш різким максимумом в області дефекту і швидко спадає з відстанню від нього¹.

Дефекти можуть бути різного типу, як зв'язані з порушенням внутрішньої структури, так і з наявністю сторонніх домішок. Навіть тоді, коли немає порушень структури і домішок, наявність граничної поверхні, реального кристала обумовлює порушення періодичності потенціалу. Ми розглянемо лише зміну енергетичного спектра, зв'язану з наявністю граничної поверхні. Наблизений розгляд впливу дефектів різного типу можна знайти у спеціальних монографіях, присвячених теорії напівпровідників².

Поверхневі рівні Тамма³

Розглянемо одновимірну модель кристала. Для конкретності змоделюємо гомеополярний кристал, розглядаючи ланцюг одинакових атомів, обмежений з одного боку (зліва) і будемо через n позначати номер атома. Гамільтоніан системи запишемо так:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^*, \quad (45.1)$$

де

$$V^* = \sum_{n=1}^{\infty} U_n(\vec{r}) + B(\vec{r}) = V - V', \quad (45.2)$$

¹ В принципі можливе утворення додаткової «домішкової» зони всередині забороненої смуги основного кристала.

² Див. наприклад, Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, ОГИЗ, ГИТТЛ, М.—Л. (1947), гл. III.

³ И. Е. Тамм, Sow. Phys., 1, 733 (1932); Zs. f. Phys., 76, 849 (1932). Див. И. М. Лифшиц, С. И. Пекар, УФН, LVI, в. 4 (1955). Там наведена повна бібліографія.

$U_n(x, y, z) = U(x - na, y, z)$ — потенціал n -го іона, $B(x, y, z)$ — самоузгоджений потенціал електронів, V — періодичний потенціал, а V' — член, який враховує наявність границі і порушує періодичність V^* , a — стала гратки. Очевидно, що для V' маємо умову

$$V'(x, y, z) \rightarrow 0, \text{ коли } x \rightarrow \infty. \quad (45.3)$$

Будемо, для спрощення, вважати, що

$$\begin{aligned} V^* &\approx V \text{ при } x > a \\ V^* &= V - V' \text{ при } x \leq a. \end{aligned} \quad (45.4)$$

Розв'язок рівняння Шредінгера візьмемо у формі

$$\psi(x, y, z) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n(x, y, z), \quad (45.5)$$

де ψ_n — індивідуальна функція атома n , яка задовольняє рівняння

$$H_n \psi_n = E_0 \psi_n, \quad H_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_n(\vec{r}). \quad (45.6)$$

Нехай ψ_n — функції s -станів. Для знаходження системи коефіцієнтів a_n застосуємо варіаційний метод. Розглянемо інтеграл

$$\begin{aligned} J = \int \bar{\psi}(H - E)\psi d\tau &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{n'=1}^{\infty} \bar{a}_n a_{n'} \left\{ (E_0 - E) \int \bar{\psi}_n \psi_{n'} d\tau + \right. \\ &\quad \left. + \int \bar{\psi}_n (V^* - U_{n'}) \psi_{n'} d\tau \right\} \end{aligned} \quad (45.7)$$

і приймемо позначення:

$$A_{nn'} = \int \bar{\psi}_n \psi_{n'} d\tau, \quad B_{nn'} = \int \bar{\psi}_n (V^* - U_{n'}) \psi_{n'} d\tau. \quad (45.8)$$

Умова мінімуму інтеграла J як функції \bar{a}_n , a_n дає систему рівнянь:

$$\frac{dJ}{d\bar{a}_n} = \sum_{n'=1}^{\infty} a_{n'} [(E_0 - E) A_{nn'} + B_{nn'}] = 0. \quad (45.9)$$

У зв'язку з апроксимацією потенціалу (45.4) та малим перекриттям сферично-симетричних функцій ψ_n , ми можемо покласти наближено

$$A_{nn'} = \begin{cases} 1, & n' = n \\ 0, & n' \neq n, \end{cases} \quad B_{nn'} = \begin{cases} \alpha, & n' = n = 2, 3, \dots \\ \alpha', & n' = n = 1 \\ \beta, & n' = n + 1 = 2, 3, \dots \\ n' = n - 1 = 1, 2 \dots \\ 0 \text{ в інших випадках.} \end{cases} \quad (45.10)$$

Тоді система (45.9) набирає вигляду — для $n = 2, 3 \dots$

$$a_n(E_0 - E + \alpha) + \beta(a_{n-1} + a_{n+1}) = 0; \quad (45.11)$$

для $n = 1$

$$a_1(E_0 - E + \alpha') + \beta a_2 = 0. \quad (45.12)$$

Будемо шукати розв'язок системи у формі

$$a_n = A e^{i\lambda n} + B e^{-i\lambda n} \quad (45.13)$$

і після підстановки цього виразу в рівняння одержимо

$$\begin{cases} (A e^{i\lambda n} + B e^{-i\lambda n})(E_0 - E + \alpha + 2\beta \cos \lambda) = 0 \\ A e^{i\lambda}(E_0 - E + \alpha' + \beta e^{i\lambda}) + B e^{-i\lambda}(E_0 - E + \alpha' + \beta e^{-i\lambda}) = 0. \end{cases} \quad (45.14)$$

При розв'язуванні цієї системи рівнянь будемо розрізнювати два випадки:

- (a) $A \neq 0, B \neq 0$
- (б) $A \neq 0, B = 0$
- $A = 0, B \neq 0.$

У випадку (а) перше з рівнянь (45.14) дає

$$E = E_0 + \alpha + 2\beta \cos \lambda, \quad (45.16)$$

а підстановка цього виразу у друге рівняння системи приводить до рівності

$$A e^{i\lambda}(\alpha' - \alpha - \beta e^{-i\lambda}) + B e^{-i\lambda}(\alpha' - \alpha - \beta e^{i\lambda}) = 0. \quad (45.17)$$

Отже, коефіцієнти A та B виявляються пов'язаними один з одним. Використовуючи цей зв'язок, одержимо

$$a_n = c\{\beta \sin \lambda n + (\alpha' - \alpha) \sin \lambda(n-1)\},$$

$$c = \frac{2iA}{(\alpha' - \alpha)e^{-i\lambda} - \beta} = -\frac{2iB}{(\alpha' - \alpha)e^{i\lambda} - \beta}.$$

Із знайденого випливає, що для скінченості функції ψ на безмежності необхідно, щоб параметр λ був дійсним.

Отже, випадку (а) відповідає дійсне λ і енергетичний спектр, за формулою (45.16), має чисто зонну структуру.

У випадку (б) скінченість ψ -функції забезпечується завжди, коли $\lambda = pt + i\lambda_1$, де t — ціле число, а λ_1 — дійсне додатне число. Дійсно, в цьому разі друге з рівнянь нашої системи дає

$$E_0 - E + \alpha' + \beta e^{i\lambda} = 0, \quad (45.18)$$

звідки

$$e^{-i\lambda} = \frac{\alpha' - \alpha}{\beta}. \quad (45.19)$$

і, оскільки α , α' та β — дійсні числа, це рівняння задовольняється, коли

$$\begin{aligned}\lambda &= \pi m + i\lambda_1 \\ (-1)^m e^{\lambda_1} &= \frac{\alpha' - \alpha}{\beta}.\end{aligned}\quad (45.20)$$

При цьому, коли $(\alpha' - \alpha)/\beta < 0$, то m — непарне, а коли $(\alpha' - \alpha)/\beta > 0$, то m — парне.

Перше рівняння системи приводить знов до виразу (45.16). Отже, для розв'язку маємо

$$\psi = \sum_{n=1}^{\infty} A e^{i\lambda_n} \psi_n = A \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\beta}{\alpha' - \alpha} \right)^n \psi_n \quad (45.21)$$

і скінченність ψ у просторі забезпечується умовою

$$\left| \frac{\beta}{\alpha' - \alpha} \right| < 1, \quad (45.22)$$

яка виконується, коли $\lambda_1 > 0$.

Хвильовій функції (45.21) при цьому відповідає локальний рівень, положення якого в енергетичній схемі визначається з (45.16), коли підставити знайдений вираз $\lambda = \pi m + i\lambda_1$

$$E = E_0 + \alpha + 2\beta \cos(\pi m + i\lambda_1) = E_0 + \alpha + 2\beta(-1)^m ch\lambda_1; \quad (45.23)$$

звідси, якщо покласти

$$e^{\lambda_1} = \left| \frac{\alpha' - \alpha}{\beta} \right| \gg 1,$$

маємо

$$E = E_0 + \alpha + \beta(-1)^m \left| \frac{\alpha' - \alpha}{\beta} \right|. \quad (45.24)$$

Коли $\beta > 0$ та $\alpha' > \alpha$, m — парне число, а коли $\beta > 0$ і $\alpha' < \alpha$, m — непарне. Для від'ємного β навпаки, коли $\alpha' > \alpha$, m — непарне, а коли $\alpha' < \alpha$, m — парне. Звідси для енергії локального рівня маємо остаточно

$$E = E_0 + \alpha'. \quad (45.25)$$

Якщо $\alpha' > \alpha$, локальний рівень лежить над зоною, коли $\alpha' < \alpha$ — під зоною, а коли умова (45.22) не виконується, локальний рівень відсутній. Коли $A = 0$, $B \neq 0$, міркування цілком аналогічні.

Одержані результати легко поширяються на випадок гетерополярного кристала — ланцюга з іонів двох сортів в нашій одновимірній моделі.

Існування поверхневих рівнів Тамма відіграє велику роль у поверхневих властивостях напівпровідників та діелектриків. Можна показати, що так само, як у випадку поверхневих рівнів Тамма, порушення ідеальної періодичності кристала іншої природи (дефекти структури, домішки) приводять до появи в енергетичному спектрі локальних рівнів, розташованих у забороненій смузі. Не заглиблюючись далі у розгляд цих питань, відмітимо, що наявність локальних рівнів суттєво визначає фізичні (в першу чергу електричні) властивості напівпровідників, у зв'язку з чим створення в напівпровідникових зразках дефектів чи домішок певного типу дозволяє керувати фізичними властивостями цих кристалів.

Метод ефективної маси¹

Одноелектронна теорія реальних кристалів, яка враховує дефекти структури, може бути розвинена на основі розгляду руху зайвого електрона в періодичному полі ідеальної гратки та у додатковому полі, яке враховує відхилення від ідеальноті. У такий спосіб може бути описаний вплив різноманітних дефектів. Навіть тоді, коли кристал вважати структурно «ідеальним», але врахувати можливість зміщення іонів гратки зі своїх положень рівноваги, рух електрона визначатиметься не тільки періодичним потенціалом нерухомої ідеальної гратки, але і додатковим потенціалом, який враховує деформацію гратки полем самого електрона. Врахування цього ефекту привело до виникнення поляронних² та конденсонних уявлень³. У першому розглядається взаємодія електрона з оптичними коливаннями гратки, а в другому — з акустичними.

Беручи до уваги різноманітні порушення періодичності структури в реальних кристалах та можливість дії зовнішніх електричних та магнітних полів, ми можемо твердити, що визначення енергетичного спектра реального кристала в одноелектронній теорії зводиться часто до розв'язування рівняння Шредінгера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + W(\vec{r}) + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (45.26)$$

де W — періодичний потенціал ідеальної гратки, а V враховує відхилення від періодичності.

Метод ефективної маси, який ми хочемо зараз описати, дає можливість знайти наближені розв'язки рівняння (45.26) при певних обмеженнях у поведінці $V(\vec{r})$. Для чисто періодичного потенціалу розв'язки рівняння Шредінгера мають вигляд

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}^{(n)} &= u_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}\vec{r})} \\ E_{\vec{k}}^{(n)} &= E_n(\vec{k}), \end{aligned} \quad (45.27)$$

де \vec{k} — приведений хвильовий вектор, а n — номер енергетичної зони. Припустимо, що функція $E_n(\vec{k})$ має мінімум при $\vec{k} = 0$. Тоді можна в оточенні $\vec{k} = 0$ представити $E_n(\vec{k})$ через ряд, який після приведення матриці коефіцієнтів розкладу до головних осей, запишеться

$$E_n(\vec{k}) = E_n^0 + \sum_i \alpha_{ii} k_i^2 + \dots, \quad (45.28)$$

Припустимо далі, що кінетична енергія електрона мала, так що у розкладі $\psi(\vec{r})$ за системою функцій $\psi_{\vec{k}}^{(n)}$ суттєву роль відіграють лише функції, відповідні до малих $|\vec{k}|$, для яких можна обмежитись квадратичним наближенням

¹ См. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, ГИТГЛ, М.—Л., 1951, гл. I, § 4.

² Л. Д. Ландау, Sow. Phys., 3, 664 (1933); Я. И. Френкель, Sow. Phys., 9, 158 (1936). С. И. Пекар, ЖЭТФ, 16, 933 (1946); ЖЭТФ, 22, 641 (1952). Исследование по электронной теории кристаллов, loc. cit.

³ М. Ф. Дейген, С. И. Пекар, ЖЭТФ, 21, 803 (1951); М. Ф. Дейген, ЖЭТФ, 31, 505 (1956).

у розкладі (45.28). Щодо додаткового потенціалу $V(\vec{r})$, то будемо вважати його мало змінним на протязі постійної гратки a

$$|\nabla V|a \ll |V|. \quad (45.29)$$

Ідея методу ефективної маси полягає в тому, щоб замість розв'язування (45.26) розглядати більш просте рівняння

$$\left[\sum_i \alpha_{ii} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + E' - V(\vec{r}) \right] \varphi = 0. \quad (45.30)$$

Для кристалів з кубічною симетрією всі α_{ii} однакові: $\alpha_{ii} = \alpha$. Вводячи ефективну масу шляхом позначення

$$\mu = \frac{h^2}{2\alpha}, \quad (45.31)$$

одержимо

$$\left[-\frac{h^2}{2\mu} \Delta + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E' \varphi(\vec{r}). \quad (45.32)$$

Представимо розв'язок цього рівняння через ряд Фур'є:

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}\vec{r})} \quad (45.33)$$

і вважатимемо, що підстановка цього розкладу у (45.32) задовільняє рівняння, тобто одержимо тотожність

$$\sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}\vec{r})} \left[-\frac{h^2}{2\mu} k^2 + E' - V \right] = 0. \quad (45.34)$$

Покажемо тепер, що наближений розв'язок рівняння (45.26) має вигляд

$$\psi = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}, \quad E = E_n^0 + E', \quad (45.35)$$

де $a_{\vec{k}}$ - коефіцієнти розкладу (45.33), а сума по \vec{k} ведеться по всіх \vec{k} , близьких до дна зони. Підставляючи (45.35) у (45.26), одержуємо

$$\sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} (u_{n0} + \dots) e^{i(\vec{k}\vec{r})} \left[E' - \frac{h^2}{2\mu} k^2 - \dots - V \right] = 0, \quad (45.36)$$

де u_{n0} — не залежний від \vec{k} член у розкладі $u_{n\vec{k}}$ в ряд за степенями \vec{k} . Порівнюючи (45.36) та (45.34), ми бачимо, що (45.35) є дійсно наближеним розв'язком рівняння (45.26).

Для двох крайніх випадків — наближень сильно та слабо зв'язаних електронів, — одержуються кількісні критерії можливості застосування методу ефективної маси. Так для сильно зв'язаних електронів одержується для кристалів кубічної симетрії

$$|E' - V|_{max} \ll W_n, \quad (45.37)$$

де W_n — ширина дозволеної енергетичної смуги.

Важливим результатом методу ефективної маси є можливість обчислення матричних елементів повільно змінних величин (див. (45.23)), або операторів, в результаті застосування яких під інтегралом з'являються плавний та швидко осцилюючий множник, за допомогою функцій $\varphi(\vec{r})$, а не більш складних функцій $\psi(\vec{r})$. Дійсно,

$$\psi \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} (u_{n0} + \dots) e^{i(\vec{k}\vec{r})} \approx u_{n0} \varphi(\vec{r}), \quad (45.38)$$

$$F_{qp} = \int \bar{\psi}_q F \psi_p d\tau \approx \int \bar{u}_{n0} u_{n0} \bar{\varphi}_q F \varphi_p d\tau. \quad (45.39)$$

Оскільки $\bar{u}_{n0} u_{n0}$ швидко осцилює, а $\bar{\varphi}_q F \varphi_p$ — плавна функція, маємо

$$F_{qp} \cong \overline{\bar{u}_{n0} u_{n0}} \int \bar{\varphi}_q F \varphi_p d\tau = \frac{1}{\Omega} \int \bar{\varphi}_q F \varphi_p d\tau, \quad (45.40)$$

де Ω — об'єм основної області кристала, у якій нормована функція (45.26)¹.

У тих випадках, коли $F(\vec{r})$ не досить плавна функція, розрахунки матричних елементів можна проводити за допомогою функцій (45.38). При цьому для знаходження «амплітуд» $u_{n0}(\vec{r})$ доводиться користуватись тим чи іншим наближенним підходом (наприклад, наближенням сильно зв'язаних електронів Блоха).

§ 46. Багатоелектронна теорія кристалів (конфігураційне представлення)

Взаємодія між електронами в кристалі не є, взагалі кажучи, малою у порівнянні з їх кінетичною енергією або з енергією взаємодії електронів з іонами гратки. Ігнорування міжелектронної взаємодії або неповне «усереднене» її врахування позбавляє можливості розглядати цілий ряд важливих властивостей кристалів.

Як ми вже зазначали, цілий ряд явищ лежить принципіально поза межами одноелектронної зонної теорії. У зв'язку з цим перед багатоелектронною теорією стоять принаймні два завдання. Перше з них полягає в розгляді властивостей кристала, які не можна описати в одноелектронному наближенні, а друге полягає в обґрунтуванні одноелектронного розгляду в межах його придатності і в розкритті змісту його результатів з точки зору послідовної теорії системи частинок.

Почнемо з розгляду системи електронів у кристалі у конфігураційному представленні. Розглянемо найпростішу модель гратки, що складається з одновалентних атомів (гомеополярний кристал), як систему N взаємодіючих електронів, що рухаються в полі, створеному N -фіксованими іонами.

Позначимо через $\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N$ і s_1, \dots, s_N координати центрів ваги електронів та їх спінові координати, відповідно ($s_i = \pm \frac{1}{2}$), а через $\vec{f}(f^1, f^2, f^3)$ позначимо вектор гратки, який визначає положення іонів.

¹ Це зразу випливає з виразу для середнього значення $\overline{\bar{u}_{n0} u_{n0}}$

$$\overline{\bar{u}_{n0} u_{n0}} = \frac{1}{\Omega} \int \bar{u}_{n0} u_{n0} d\tau,$$

бо умова нормування функції (45.27) при $\vec{k} = 0$ дає $\int \bar{u}_{n0} u_{n0} d\tau = 1$.

Рівняння Шредінгера для розглядуваної системи буде

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{1 \leq k \leq N} \Delta_{\vec{q}_k} + \sum_{k, \vec{f}} U_f(\vec{q}_k) + \sum_{1 \leq k < k' \leq N} \Phi(\vec{q}_k, \vec{q}_{k'}) + U_0 \right\} \Psi(\vec{q}_1 s_1, \dots, \vec{q}_N s_N) = E \Psi(\vec{q}_1 s_1, \dots, \vec{q}_N s_N), \quad (46.1)$$

де $U_f(\vec{q})$ означає потенціальну енергію взаємодії електрона з іоном, який перебуває у вузлі \vec{f} , U_0 — стала енергія взаємодії іонів, а

$$\Phi(\vec{q}_k, \vec{q}_{k'}) = e^2 / |\vec{q}_k - \vec{q}_{k'}|.$$

Будемо вважати, що на $\Psi(\vec{q}_1 s_1, \dots, \vec{q}_N s_N)$ завжди накладена умова періодичності з періодами основної області кристала (Ga_1, Ga_2, Ga_3), яка містить N вузлів (гратка вважається простою).

Для наближеного знаходження енергетичного спектра системи ми будемо виражати $\Psi(\vec{q}_1 s_1, \dots, \vec{q}_N s_N)$ через індивідуальні електронні функції. За такі функції оберемо функції валентного електрона у вільному атомі. Оскільки ми не враховуємо спінових взаємодій, індивідуальні функції можуть бути записані у вигляді

$$\varphi_{f,\lambda}(\vec{q}) \delta(s - \sigma), \quad \sigma = \pm 1/2, \quad (46.2)$$

де λ може означати сукупність декількох квантових чисел.

Можна об'єднати λ та σ в один індекс ν , тоді ці функції запищуться коротше: $\varphi_{f,\nu}(\vec{q}, s)$, або навіть, ще скорочуючи запис, $\varphi_\alpha(x)$, де $\alpha = (f, \nu)$, а $x = (\vec{q}, s)$. Як ми знаємо, обрані в такий спосіб індивідуальні функції не є ортогональними (при різних \vec{f}), але ми будемо вважати їх наближено ортогональними, а також підкоримо умові нормування

$$\sum_s \int \overline{\varphi}_{f,\nu} \varphi_{f,\nu} d\vec{q} = 1. \quad (46.3)$$

Будемо шукати хвильову функцію системи як лінійну комбінацію антисиметризованих добутків індивідуальних функцій

$$\Psi(\vec{q}_1 s_1, \dots, \vec{q}_N s_N) = \sum_{(f_1 \nu_1 \dots f_N \nu_N)} K(f_1, \nu_1, \dots, f_N, \nu_N) \Psi_{f_1 \nu_1 \dots f_N \nu_N}(\vec{q}_1 s_1, \dots, \vec{q}_N s_N), \quad (46.4)$$

де

$$\Psi_{f_1 \nu_1 \dots f_N \nu_N} = \sum_P (-1)^P P \varphi_{f_1 \nu_1}(\vec{q}_1 s_1) \dots \varphi_{f_N \nu_N}(\vec{q}_N s_N). \quad (46.5)$$

Коефіцієнти K та рівні енергії визначаються з системи секулярних рівнянь

$$\sum_{s_1 \dots s_N} \int \overline{\Psi}_{f_1 \nu_1 \dots f_N \nu_N} (H - E) \Psi d\vec{q}_1 \dots \vec{q}_N = 0. \quad (46.6)$$

При збільшенні віддалі між іонами наближені хвильові функції (46.4) стають все більш точними, але при цьому перекриття між окремими індивідуальними функціями різних атомів ($\vec{f} \neq \vec{f}'$) стає меншим і величини, у які входять добутки відповідних функцій, стають малими величинами.

У виразі (46.4) враховані всі добутки, дозволені принципом Паулі, отже він містить і такі члени, у яких є декілька $\varphi_{f,\nu}$ з однаковими \vec{f} , але різними ν . Ці члени відповідають полярним станам, коли декілька електронів перебувають на одному атомі. Вираз (46.4) містить у собі всі члени, які відповідають методу Гайтлера—Лондона (гомеополярні стани), тобто, у нашій моделі, випадкам, коли біля кожного атома є по одному електрону і, крім того, члени, які відповідають «полярним» станам, про які щойно говорилося.

Обмеження у (46.4) членами з різними \vec{f} означає перехід до методу Гайтлера—Лондона, який з успіхом був застосований Френкелем та Гейзенбергом в теорії феромагнетизму¹ і є придатним в деяких інших задачах. Однак при такому обмеженні неможливо описати явища, зв'язані зі струмом та деякими специфічними збудженнями (наприклад, екситонами Мотта, див. далі). Саме тому дослідження загального випадку, або, як ми будемо говорити, полярної моделі, стає особливо важливим.

Розглянутий метод секулярних рівнянь можна вважати, по суті, одним з варіантів методу Рітца. Дійсно, варіаційна задача, відповідна до рівняння Шредінгера, як відомо, формулюється так:

$$\delta \sum_{s_1 \dots s_N} \bar{\Psi} H \Psi d\vec{q}_1 \dots \vec{q}_N = 0, \quad (46.7)$$

при умові

$$\delta \sum_{s_1 \dots s_N} \int \bar{\Psi} \Psi d\vec{q}_1 \dots \vec{q}_N = 0, \quad (46.8)$$

а варіація проводиться в «просторі» довільних функцій $\Psi(\vec{q}_1 s_1, \dots, \vec{q}_N s_N)$, які задовольняють граничним умовам та умовам антисиметрії $P\Psi = (-1)^P \Psi$.

Коли система індивідуальних функцій є повною, то довільну функцію Ψ з вказаного простору можна виразити розкладом:

$$\Psi = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_N} K(\alpha_1 \dots \alpha_N) \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}(\vec{q}_1 s_1, \dots, \vec{q}_N s_N), \quad (46.9)$$

$$\Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} = \sum_P (-1)^P P \varphi_{\alpha_1}(\vec{q}_1 s_1) \dots \varphi_{\alpha_N}(\vec{q}_N s_N). \quad (46.10)$$

Підстановка розкладу (46.9) у варіаційне рівняння (46.7), коли варіації δK та $\delta \bar{K}$ вважаються незалежними, приводить нас до рівнянь для визначення K , які мають вигляд (46.6):

$$\sum_{s_1 \dots s_N} \int \bar{\Psi}_{\alpha_1 \dots \alpha_N} (H - E) \Psi d\vec{q}_1 \dots \vec{q}_N = 0. \quad (46.11)$$

і є точними рівняннями.

Якщо ж система атомних функцій φ_α не є повною, як це має місце у випадку атомних функцій певного типу, коли сума по ν охоплює не всі можливі стани електрона у вільному атомі, а лише деякі, то побудовані на цій системі функції (46.9) не вичерпують множини дозволених функцій і рівняння (46.11) стають наближеними.

¹Див. далі.

Для збільшення точності треба в систему індивідуальних функцій включити якомога більше атомних функцій різних станів. Але практично вдається розглянути лише s - та p -стани, бо з більшим числом станів розрахунки сильно ускладнюються.

Ортогоналізація атомних функцій

При розгляді секулярних рівнянь за поданою вище схемою ми маємо справу з неортогональними атомними функціями, завдяки чому виникають ускладнення у розрізненні членів і визначенні їх порядку величини. При $\vec{f} = \vec{f}'$ та різних ν функції $\varphi_{f\nu}$ та $\varphi_{f'\nu'}$ задовольняють одне рівняння і їх можна завжди обрати так, щоб вони були ортогональними, але при $\vec{f} \neq \vec{f}'$ функції $\varphi_{f\nu}$, $\varphi_{f'\nu'}$ задовольняють різні рівняння і тому є неортогональними.

Для того, щоб працювати з ортогональною системою базисних індивідуальних функцій, треба замінити обрану нами систему атомних функцій системою нових функцій, які можна добрести ортогональними. Оскільки атомні функції є «наблизено ортогональними», тобто інтеграл

$$\int \bar{\varphi}_{f\nu} \varphi_{f'\nu'} d\vec{q} = S(f\nu, f'\nu') \quad (46.12)$$

є для них малою величиною, побудову нової системи функцій можна виконати з будь-якою точністю у вигляді розкладів за степенями цієї малої величини. Метод побудови ортогональної системи базисних функцій, розроблений Боголюбовим¹, спирається на такі міркування. Поряд з системою атомних функцій $\varphi_\alpha(\vec{q}, s)$ розглянемо іншу систему $\vartheta_\alpha(\vec{q}, s)$, таку, що

$$\begin{aligned} \vartheta_\alpha(\vec{q}, s) &= \sum_{\alpha'} u_{\alpha\alpha'} \varphi_{\alpha'}(\vec{q}, s) \\ \varphi_\alpha(\vec{q}, s) &= \sum_{\alpha'} u_{\alpha\alpha'}^{-1} \vartheta_{\alpha'}(\vec{q}, s). \end{aligned} \quad (46.13)$$

Якщо матриці $u_{\alpha\alpha'}$ та $u_{\alpha\alpha'}^{-1}$ існують, то системи $\{\varphi_\alpha\}$ та $\{\vartheta_\alpha\}$ називаються еквівалентними. Легко показати, що (46.4) та рівняння (46.6) інваріантні відносно переходу до еквівалентної системи $\varphi_\alpha \rightarrow \vartheta_\alpha$. Дійсно, маємо

$$\varphi_{\alpha_1}(\vec{q}_1, s_1) \dots \varphi_{\alpha_N}(\vec{q}_N, s_N) = \sum_{\alpha'_1 \dots \alpha'_N} u_{\alpha_1 \alpha'_1}^{-1} \dots u_{\alpha_N \alpha'_N}^{-1} \vartheta_{\alpha'_1}(\vec{q}_1, s_1) \dots \vartheta_{\alpha'_N}(\vec{q}_N, s_N). \quad (46.14)$$

і тому

$$\Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} = \sum_{\alpha'_1 \dots \alpha'_N} u_{\alpha_1 \alpha'_1}^{-1} \dots u_{\alpha_N \alpha'_N}^{-1} \Theta_{\alpha'_1 \dots \alpha'_N} \quad (46.15)$$

де

$$\Theta_{\alpha_1 \dots \alpha_N} = \sum_P (-1)^P P \vartheta_{\alpha_1}(\vec{q}_1 s_1) \dots \vartheta_{\alpha_N}(\vec{q}_N s_N).$$

Функцію Ψ , визначену формулою (46.4) або (46.9), можна представити у вигляді

$$\Psi = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_N} Q(\alpha_1 \dots \alpha_N) \Theta_{\alpha_1 \dots \alpha_N}. \quad (46.16)$$

¹М. М. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, Радянська школа (1949), розд. IV, § 2.

Підстановка цієї функції у рівняння

$$\sum \int \bar{\Theta}_{\alpha_1 \dots \alpha_N} (H - E) \Psi d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N = 0 \quad (46.17)$$

дає

$$\sum_{\alpha'_1 \dots \alpha'_N} \bar{u}_{\alpha_1 \alpha'_1} \dots \bar{u}_{\alpha_N \alpha'_N} \sum_s \int \bar{\Psi}_{\alpha'_1 \dots \alpha'_N} (H - E) \Psi d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N = 0. \quad (46.18)$$

Отже, коли коефіцієнти K задовольняють рівняння (46.6), то коефіцієнти Q визначаються рівняннями (46.17). Це і треба було довести. Певним вибором матриці $u_{\alpha\alpha'}$ можна завжди ортогоналізувати вибрану систему базисних функцій¹.

Екситони

У діелектриках та напівпровідниках збуджені стани кристала, які зв'язані з провідністю, відповідають переносу електрона з одного атома (іона) на інший, досить далекий атом (іон). При цьому, як ми вже зазначали, ми маємо зайвий електрон і незалежну від нього дірку. Ці збудження в певному наближенні описуються одноелектронною зонною теорією. Але ряд експериментальних фактів вказує на те, що в цих кристалах існують збуджені стани, не зв'язані з провідністю, енергія яких, взагалі кажучи, лежить нижче енергії струмових збуджень. Теорія таких станів була вперше розвинена Френкелем².

Розглянемо, для простоти, атомний кристал, у якому кожний атом має тільки один валентний електрон, й структуру будемо вважати простою кубічною. Для дальнього спрощення не будемо брати до уваги спін електронів і припустимо, що нормальні та перший збуджений атомні рівні не вироджені. Ці спрощення не позбавляють змісту якісні висновки.

Нехай атоми перебувають у точках, що визначаються вектором гратки

$$\vec{n} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3. \quad (46.19)$$

Позначимо через ψ_n та ψ'_n хвильові функції нормального та збудженого станів електрона в n -ому ізольованому атомі. За систему базисних індивідуальних функцій, необхідних для побудови наближеної багатоелектронної функції системи, приймемо систему атомних функцій і будемо вважати функції різних атомів ортогональними (в дійсності вони лише наближено ортогональні).

Хвильова функція основного стану системи може бути побудована у вигляді детермінанта

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (46.20)$$

¹ Спеціальна побудова ортогональних «квазіатомних» функцій була розроблена Ванье (функції Ванье) G. Wannier, Phys. Rev., 52, 91 (1937).

² Я. Френкель. Phys. Rev., 37, 17 (1931); 37, 1276 (1931); Sow. Phys., 9, 158 (1936).

де N — загальна кількість електронів (і відповідно атомів), а $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ — радіуси-вектори електронів.

Розглянемо тепер збуджений стан, коли один з атомів перебуває у стані ψ' замість ψ . Відповідну функцію Ψ_n можна одержати заміною у (46.20) ψ_n на ψ'_n (для якогось певного n). Побудована в такий спосіб функція Ψ_n не дає найліпшого наближення, бо не враховує виродження, зв'язаного з трансляційною симетрією. Оскільки енергія не залежить від того, який саме атом гратки розглядається як збуджений, то правильною хвильовою функцією нульового наближення буде лінійна комбінація¹

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n, \quad (46.21)$$

коєфіцієнти якої визначаються з секулярних рівнянь

$$\sum_m a_m H_{mn} = E a_n, \quad (46.22)$$

де

$$H_{mn} = \int \bar{\Psi}_m H \Psi_n d\tau - \quad (46.23)$$

матричні елементи оператора Гамільтона.

З симетрії гратки випливає, що матричні елементи H_{mn} залежать лише від різниці між «ціличисельними індексами» m та n , у зв'язку з чим розв'язки рівнянь (46.22) можна шукати у вигляді

$$a_m = a_k e^{i\vec{k}\vec{m}}. \quad (46.24)$$

Підстановка цих виразів у рівняння (46.22) приводить до визначення енергетичного спектра

$$E_k = H_{nn} + \sum_l' H_{n,n+l} e^{i\vec{k}\vec{l}} \quad (46.25)$$

де запроваджене позначення $\vec{l} = \vec{m} - \vec{n}$.

Нормована хвильова функція, що відповідає приведеному хвильовому вектору \vec{k} , одержується підстановкою (46.24) у (46.21) при $a_k = 1/\sqrt{N}$

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{n}} \Psi_n. \quad (46.26)$$

Коли є один атом на елементарну ячейку і збуджений стан невироджений, то всі незалежні значення \vec{k} лежать в одній зоні. Припускаючи мале перекриття атомних функцій, ми можемо, як і в теорії Блоха, перейти до наближення «найближчих сусідів», поклавши $H_{mn} = 0$ для всіх атомів ($\vec{m} \neq \vec{n}$), крім сусідніх. Тоді

$$E_k = H_{nn} + J \sum e^{i\vec{k}\vec{l}} \quad (46.27)$$

¹Сума по n означає суму по трьох ціличисельних індексах n_1, n_2, n_3 .

де сума береться лише по найближчих сусідах атома \vec{n} , а J є значення H_{mn} для цього випадку. Як ми знаємо, для простої кубічної гратки зі сталою a ця сума дає

$$E_k = H_{nn} + 2J(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (46.28)$$

Таким чином, збуджені рівні утворюють смугу, ширина якої пропорційна до J . В станах (46.26) збуджений атом не локалізується, а є колективізованим всім кристалом. Легко довести, що збудження (збуджений стан атома) рухається з груповою швидкістю¹

$$v = \frac{2\pi}{h} \text{grad}_k E_k$$

Важливою особливістю хвиль збудження є те, що струм, зв'язаний з хвильовою функцією Ψ_k , дорівнює нулеві².

Правила відбору для оптичних переходів з основного стану Ψ_0 до збудженого Ψ_k визначаються інтегралом

$$\int \bar{\Psi}_0 \left(\sum_j \vec{\nabla}_j e^{-i\vec{\eta}\vec{r}_j} \right) \Psi_k dx_1 \dots dz_N \quad (j = 1, \dots, N), \quad (46.29)$$

де η — хвильовий вектор кванта світла нормований так само як і \vec{k} . Підставляючи Ψ_k , згідно з (46.26), одержимо

$$\sqrt{N} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{n}} \int \bar{\Psi}_0 \vec{\nabla} e^{-i\vec{\eta}\vec{r}} \Psi_n dx_1 \dots dz_N, \quad (46.30)$$

де \vec{r} — радіус-вектор довільного електрона. Якщо Ψ_0 та Ψ_n подати у вигляді детермінантів, то інтеграл у попередньому виразі стає рівним

$$\frac{1}{N} \int \bar{\psi}_n \vec{\nabla} e^{-i\vec{\eta}\vec{r}} \psi'_n dx dy dz$$

і збігається з інтегралом, який визначає правила відбору для ізольованого атома. Звичайно, можна вжити дипольне наближення (η/a мале) і замінити $e^{-i\vec{\eta}\vec{r}}$ на $e^{-i\vec{\eta}\vec{n}}$. Таким чином, (46.30) набуває вигляду

$$\sum_n e^{-i(\vec{k}-\vec{\eta})\vec{n}} \frac{1}{\sqrt{N}} \int \bar{\psi}_n \vec{\nabla} \psi'_n d\tau = \sqrt{N} \left(\int \bar{\psi}_n \vec{\nabla} \psi'_n d\tau \right) \delta(\vec{k} - \vec{\eta}), \quad (46.31)$$

де $\delta(\vec{k} - \vec{\eta})$ — символ Кронекера.

Крім умови $\vec{k} = \vec{\eta}$, з (46.31) випливає, що для того щоб імовірність переходу була відмінна від нуля, треба щоб стан ψ'_n був одним із станів, до яких дозволений переход ізольованого атома зі стану ψ_n . Оскільки $\vec{\eta}$ мале, правила відбору для квазімпульсу хвилі збудження можна писати так: $\vec{k} = 0$.

¹Аналогічна теорема розглядалась нами у § 16.

²Доказ див. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, ГИТГЛ, М.-Л. (1949), § 96.

Як вже вказувалося, хвилі збудження не створюють струму і їх можна розглядати як нейтральні «квазічастинки», що з'являються внаслідок збудження кристала та рухаються крізь гратку — екситони.

Модельне уявлення екситона як зв'язаних, взаємодіючих між собою зайвого електрона та дірки відповідає фізичному змістові і математичній трактовці проблеми. Ванье¹ перший подав розгляд екситонів в діелектриках та напівпровідниках, у якому було показано, що дірка та електрон можуть бути зв'язаними, притягаючись з силою, яка на великих віддалях подібна до кулонівської. Ванье показав, що смуги збудження аналогічні дискретним рівням атома водню в тому сенсі, що у відповідних станах електрон і дірка рухаються навколо спільногого центра ваги.

Поряд з екситонами Френкеля, коли, говорячи модельною мовою, взаємодіючі електрон і дірка перебувають на одному атомі, можна розглядати перенесення електрона з одного атома на сусідній, при якому взаємодія цього електрона із залишеною ним діркою є суттєва. При такому розгляді ми приходимо до так званих екситонів Мотта². Наблизена двочастинкова (квазіводнева) модель екситона Мотта була розглянута в ряді робіт у зв'язку з оптичними властивостями іонних кристалів³.

Ми проведемо зведення багатоелектронної проблеми екситона Мотта до двочастинкової (електрон-дірка) на основі методу квазічастинок у наступному параграфі.

Теорія феромагнетизму

Явище феромагнетизму не знайшло свого пояснення у рамках класичної теорії. Теорія Вейса⁴, як феноменологічна, не розкривала природи явища. Для того, щоб привести у відповідність з експериментом результати феноменологічної теорії, треба було припустити, що так зване внутрішнє магнітне поле у феромагнетику має порядок 10^6 гаус. Дослідженням Дорфмана⁵ було доведено, що такого поля всередині феромагнетика немає. Френкелю⁶ та дещо пізніше Гейзенбергу⁷ на основі квантовомеханічної теорії системи частинок в рамках методу Гайтлера—Лондона вперше вдалося пояснити явище.

В цій теорії, у згоді з гіромагнітним ефектом, припускається, що намагнічення феромагнетика обумовлене не орбітальним рухом електронів, а спіновим магнітним моментом. При цьому відповідне намагнічення створюється не валентними електронами, а внутрішніми електронами недобудованих оболонок атомів феромагнетика. Орієнтуючими виявилися обмінні сили.

Розглянемо вже відому нам модель атомного кристала простої структури, кожний атом якого має лише один «феромагнітний» електрон. Оскільки ці

¹G. H. Wannier, Phys. Rev., 52, 191 (1937).

²I. C. Slater, W. Shockley, Phys. Rev., 50, 705 (1936); G. H. Wannier (loc. cit.), N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A) 167, 384 (1938). Н. Мотт та Р. Герні, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ. М. (1950).

³См. И. М. Дыкман и С. И. Пекар, ДАН СССР, 88, 825 (1952) і ін. див. огляд Г. Хакена. УФН LXVIII, 565 (1959).

⁴P. Weiss, Journ. Phys., 6, 667 (1907).

⁵Я. Г. Дорфман, Nature, 119, 353 (1927); Магнитные свойства и строение вещества, М.—Л., (1955).

⁶ Я. Френкель. Zs. f. Phys., 49, 31 (1928).

⁷W. Heisenberg, Zs. f. Phys., 49, 619 (1928).

електрони є внутрішніми, то взаємодію такого електрона з сусідніми атомами можна напевно вважати малою і застосувати метод Гайтлера—Лондона. Виберемо за базисні індивідуальні функції атомні функції.

Розглянемо стан, у якому спіни всіх електронів спрямовані вздовж деякої осі z і лише в одного електрона спін має зворотний напрямок. Нехай цей зворотний спін зв'язаний з атомом, вектор гратки якого є \vec{l} . Хвильова функція такого стану Ψ_l , в нульовому наближенні дорівнює

$$\begin{aligned} \Psi_l = & \sum_P (-1)^P P \psi_1(\vec{r}_1) S_{1/2}(s_{z1}) \psi_2(\vec{r}_2) S_{1/2}(s_{z2}) \dots \\ & \dots \psi_l(\vec{r}_l) S_{1/2}(s_{zl}) \dots \psi_N(\vec{r}_N) S_{1/2}(s_{zN}). \end{aligned} \quad (46.32)$$

Розглядаючи взаємодію електронів з сусідніми атомами як збурення (як завжди в методі Гайтлера—Лондона), ми можемо побудувати правильну функцію нульового наближення, якщо врахуємо трансляційне виродження і оберемо відповідну функцію у вигляді лінійної комбінації

$$\Psi = \sum_{l'=1}^N a_{l'} \Psi_{l'}. \quad (46.33)$$

Оператор Гамільттона в нашому випадку матиме такий же вигляд, як і в попередніх задачах:

$$\begin{aligned} H = H_0 + & \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N e^2 / r_{ij} + \sum_{\substack{f,i=1 \\ f \neq i}}^N U_f(\vec{r}_i); \quad H_0 = \sum_{n=0}^N H_n; \\ H_n = & -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_n + U_n(\vec{r}_n). \end{aligned} \quad (46.34)$$

Всі члени в H , крім H_0 , розглядаються як збурення. Маючи на увазі, що базисні функції $\psi(\vec{r}_n)$ задовільняють рівняння

$$H_n \psi_n(\vec{r}_n) = E^0 \psi_n(\vec{r}_n), \quad (46.35)$$

після підстановки розв'язку (46.33) в рівняння Шредінгера для розглядуваної системи ми одержимо:

$$NE^0 \sum_{l'} a_{l'} \Psi_{l'} + \sum_{\substack{m,n=1 \\ m \neq n}}^N \left(\frac{e^2}{2r_{nm}} + U_n(\vec{r}_m) \right) \sum_{l'} a_{l'} \Psi_{l'} = E \sum_{l'} a_{l'} \Psi_{l'}. \quad (46.36)$$

Множення цього рівняння на $\overline{\Psi_l}$ та дальнє інтегрування по координатах всіх електронів і підсумування по двох значеннях спінових змінних, при врахуванні ортогональності спінових функцій та прийнятої нами (наблизено) ортогональності атомних функцій (координатних), приводить до секулярного рівняння

$$NE^0 a_l + \sum_{l'} J_{ll'} (a_l - a_{l'}) = E a_l, \quad (46.37)$$

де

$$J_{ll'} = \frac{1}{2} \int \psi_l(\vec{r}_1) \psi_{l'}(\vec{r}_2) \bar{\psi}_l(\vec{r}_2) \bar{\psi}_{l'}(\vec{r}_1) \left\{ \frac{2e^2}{r_{12}} + U_l(\vec{r}_1) + U_{l'}(\vec{r}_2) + \right. \\ \left. + U_{l'}(\vec{r}_1) + U_l(\vec{r}_2) \right\} d\tau_1 d\tau_2. \quad (46.38)$$

У зв'язку з тим, що обмінний інтеграл із збільшенням віддалі між атомами швидко спадає, ми можемо обмежитись врахуванням лише найближчих сусідів. Вважаючи всі найближчі сусіди рівноправними так, що обмінний інтеграл для них усіх має одне і те саме значення J , одержимо

$$(E - NE^0)a_l + J \sum_{l'} (a_{l'} - a_l) = 0, \quad (46.39)$$

де сума поширюється лише на найближчих сусідів.

Розв'язок рівняння шукатимемо, як і у випадку екситонів, у вигляді хвилі

$$a_l = a_{l_1 l_2 l_3} = \text{const} e^{i\vec{k}\vec{l}}. \quad (46.40)$$

Для простої кубічної гратки цей розв'язок відповідає енергії

$$E(\vec{k}) = NE^0 + 2J(3 - \cos k_x a - \cos k_y a - \cos k_z a). \quad (46.41)$$

Якщо основний стан феромагнетика відповідає всім спінам, орієнтованим вздовж осі z , то збудженням є протилежна орієнтація спіну. Ми знову маємо хвилі збудження — спінові хвилі. Як і у випадку екситона, ми можемо встановити аналогію з вільним рухом частинки, що має заданий імпульс. Ця аналогія виступає і в тому, що при малих $|\vec{k}| = k$ енергія може бути записана у формі, зовнішньо подібній до енергії вільної частинки:

$$E = \text{const} + \frac{h^2 k^2}{2m^*}, \quad m^* = \frac{h^2}{2Ja^2}, \quad (46.42)$$

де m^* — ефективна маса. У зв'язку з аналогією між поширенням у кристалі спіну певної орієнтації та рухом вільної частинки, ми можемо говорити про розглядане нами збудження як про квазичастинку — феромагнон.

Коли в кристалі є декілька спінів, орієнтованих проти осі z , справа значно ускладнюється, але коли число таких спінів g невелике, можна вважати, що випадки, коли «зворотні» спіни будуть на близьких атомах, є малоімовірними, і розглядати розв'язок як сукупність незалежних (невзаємодіючих) спінових хвиль. З корпускулярної точки зору ми матимемо ідеальний магнонний газ. При такому розгляді

$$E = NE^0 + 2J \sum_{j=1}^g [3 - \cos k_{xj} a - \cos k_{yj} a - \cos k_{zj} a]. \quad (46.43)$$

З цієї формули видно, що при $J < 0$ енергія має мінімум при найбільшому g , а тому рівноважний стан відповідає неупорядкованому розподілу спінів по орієнтаціях; навпаки, коли $J > 0$, мінімум енергії відповідає найменшому g , отже в системі існує тенденція до повного упорядкування спінів вздовж осі z .

Додатне значення обмінного інтеграла є необхідною умовою феромагнетизму, а орієнтаційний ефект обумовлений обмінними силами. Магнітний момент феромагнетика (в нашій моделі) дорівнює

$$\mu = \mu_B(N - 2\bar{g}). \quad (46.44)$$

де μ_B — магнетон Бора, а \bar{g} — середнє число «зворотних» спінів, яке відповідає статистичній рівновазі при даній температурі¹.

Викладені якісні теоретичні уявлення не вичерпують теорії феромагнетизму, яка є важливою проблемою і в сучасному стані теорії. Деякі більш детальні уявлення, як «спінові комплекси» Бете², виявилися непридатними для тривимірної гратки³. Глибока трактовка питань теорії феромагнетизму розвивається Вонсовським та його школою.

Ми обмежимось у розгляді цих, взагалі кажучи, складних питань лише викладеним та додамо такі зауваження.

Обмінна взаємодія пояснює не тільки явище феромагнетизму, але і інше явище, яке має місце в деяких металах, стопах та неметалічних кристалах, а саме — явище антиферомагнетизму. Антиферомагнетики поводять себе в певному сенсі протилежно до феромагнетиків. Для них спостерігається аномалія теплоємності при температурі, нижче якої магнітна сприйнятливість менша, ніж при більш високій температурі. Пояснення такої поведінки кристала можна знайти в тенденції спінів сусідніх атомів мати не паралельну, а антипаралельну орієнтацію. При цьому при досить низькій температурі гратка може бути представлена як дві підгратки з протилежною переважною орієнтацією спінів. На перший погляд, здається, що саме така картина відповідала би в наближенні спінових хвиль від'ємному значенню обмінного інтеграла ($J < 0$). В дійсності, проблема є складнішою, але у всіх разі якісно антиферомагнетизм треба пов'язувати з обмінною взаємодією, протилежною за знаком до випадку феромагнетика ($J < 0$)⁴.

§ 47. Теорія елементарних збуджень у напівпровідниках

Ефективним методом у розгляді системи взаємодіючих частинок є такий, при якому система сильно взаємодіючих частинок формально може бути представлена як система слабо зв'язаних між собою нових «квазічастинок», які репрезентують збуджений стан системи. Коли система є слабо збудженою, в ряді проблем вдається елементарні збудження розглядати кінець кінцем як квазідеальний газ.

Побудова такої теорії реалізується найзручніше в представленні вторинного квантування.

Розглянемо полярну модель кристала, у якій можна розглядати процеси, що ведуть до появи електричного струму, для неметалічних кристалів. Розвиток полярної моделі в представленні вторинного квантування зв'язаний з першими роботами Шубіна та Вонсовського⁵ та далішими роботами

¹ Докладні відомості з теорії феромагнетизму див. С. В. Вонсовский, УФН, 35, (1948); 36, 37 (1949); Современное учение о магнетизме, М.—Л., (1953), М. (1956), гл. 8.

² Г. Бете и А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, § 59.

³ F. J. Dyson, Phys. Rev., 102, 1217 (1956).

⁴ Вперше проблема антиферомагнетизму була з'ясована Л. Д. Ландау. Sow. Phys., 4, 675 (1933). Перші роботи з цієї проблеми див. L. Neél, Ann. de Phys., 18, 5 (1932); 6, 232 (1936). Огляд теоретичних робіт див. Van Vleck J. H., Journ. Phys. et. rad., 12, 262 (1951).

⁵ С. И. Шубин и С. В. Вонсовский, Sow. Phys., 7, 292 (1935); 10, 348 (1936); С. В. Вонсовский, УФН, 48, 290 (1952).

Вонсовського та його школи у застосуванні як до теорії феромагнітних кристалів, так і до теорії напівпровідників. Найбільш послідовний розгляд полярної моделі розроблений нещодавно Боголюбовим та Тябліковим¹, але для врахування полярних станів виявляється зручним відступити від загальної схеми Боголюбова і будувати теорію в зв'язку з основною ідеєю методу Шубіна—Вонсовського, за якою замість звичайних операторів Фермі у вторинному квантуванні запроваджуються нові оператори, безпосередньо зв'язані з тими елементарними збудженнями, які розглядаються в тій чи іншій моделі. При цьому як динамічні змінні, замість чисел заповнення електронів, фігуруватимуть числа заповнення відповідних квазічастинок.

Введення квазічастинок і визначення величин, що їх характеризують, мають зміст лише по відношенню до того стану, який прийнятий за «вакуум», за фон, на якому існують елементарні збудження.

Ми обговоримо далі дві моделі кристала. У першій в нормальному стані ми розглянемо атоми з одним s -електроном на кожному з них. Спін цього електрона у фоновому стані може бути орієнтований як наліво, так і направо (спінопозамкнений фон). У другій ми розглянемо атомну гратку, в якій кожний атом має два « s -електрони з протилежно орієнтованими спінами (спіновозамкнений фон). Викладення теорії ми проведемо у формі, відмінній від прийнятої в цитованих вище роботах. Гамільтоніан кристала в представленні вторинного квантування дорівнює

$$H = U_0 + \sum_{\alpha, \alpha'} L(\alpha, \alpha') a_{\alpha}^{+} a_{\alpha'} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha'_1, \alpha'_2} \Phi(\alpha_1, \alpha_2, \alpha'_1, \alpha'_2) a_{\alpha_1}^{+} a_{\alpha_2}^{+} a_{\alpha'_1} a_{\alpha'_2}, \quad (47.1)$$

де складний індекс α вказує номер вузла гратки, стан валентного електрона та спін. Нашою метою є формулювання проблеми в термінах елементарних збуджень (квазічастинок) і послідовне відділення частини гамільтоніана, що описує ці збудження. Виконаємо це завдання на основі методу наближеного вторинного квантування, розробленого Боголюбовим та Тябліковим².

Загальна схема

Виділення основного стану в схемі наближеного вторинного квантування здійснюється з допомогою канонічного перетворення:

$$a_{\alpha}^{+} = a_{f\lambda\sigma}^{+} = \sum_{\omega} \overline{\vartheta_{\omega}}(\lambda, \sigma) a_{f\omega}^{+} \quad (47.2)$$

з додатковою умовою, що забезпечує фермієвість нових операторів $a_{f\omega}^{+}$, $a_{f\omega}$:

$$\sum_{\lambda, \sigma} \overline{\vartheta_{\omega}}(\lambda, \sigma) \vartheta_{\omega'}(\lambda, \sigma) = \delta(\omega - \omega'). \quad (47.3)$$

Число значень, які пробігає індекс ω ($\omega = 1, 2, \dots, \omega_{\max}$), дорівнює числу станів електрона на вузлі, які беруться до уваги. Вважаємо, що в основному (фоновому) стані системи на кожному вузлі є певна фіксована кількість електронів, яка надалі буде позначатися φ .

¹М. М. Боголюбов, Лекції з квантової статистики.

²Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябліков, ЖЭТФ, 19, 251, 256, 1949. М. М. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, Київ, 1949.

Функції $\vartheta_\omega(\lambda, \sigma)$, які внаслідок трансляційної інваріантності від номера вузла не залежать, вибираються так, щоб в основному стані системи

$$n_{f\omega}^a = a_{f\omega}^+ a_{f\omega} = \begin{cases} 1, & \omega \leq \varphi \\ 0, & \omega > \varphi \end{cases} \quad (47.4)$$

і щоб енергія основного стану була мінімальна.

Здійснимо перехід до нових фермі-операторів $b_{f\omega}^+, b_{f\omega}$, за допомогою такого перетворення:

$$a_{f\omega}^+ = \begin{cases} b_{f\omega}, & \omega \leq \varphi \\ b_{f\omega}^+, & \omega > \varphi \end{cases}. \quad (47.5)$$

Тоді в основному стані системи для всіх значень ω

$$n_{f\omega}^b = b_{f\omega}^+ b_{f\omega} = 0. \quad (47.6)$$

В будь-якому збудженному стані системи певна кількість чисел заповнення $\dots n_{f\omega}^b \dots$ дорівнює одиниці.

Тобто, можна вважати, що оператори $b_{f\omega}^+, b_{f\omega}$ описують деякі узагальнені елементарні збудження, яких нема у фоновому стані системи і які повністю характеризують довільний збуджений стан.

Для того, щоб одержати більш повну інформацію про енергетичний спектр системи, доцільно перейти до операторів, що характеризують стани окремих вузлів (операторів вузлових елементарних збуджень). Всяке відхилення від фонової конфігурації електронів на даному вузлі викликане присутністю на ньому одного або декількох узагальнених елементарних збуджень. Кожний стан вузла, що характеризується певною кількістю узагальнених збуджень, будемо описувати операторами $\gamma_{fi}^+, \gamma_{fi}$. Очевидно, що індекс i пробігає стільки значень, скільки є можливих відхилень від фонової конфігурації на одному вузлі (обмежених тими електронними станами, які враховуються). Тобто, кількість можливих вузлових елементарних збуджень дорівнює $2^{\omega_{\max}} - 1$.

Знаходження правил переходу від операторів узагальнених збуджень $b_{f\omega}^+, b_{f\omega}$ до операторів вузлових збуджень $\gamma_{fi}^+, \gamma_{fi}$ приведемо для випадку $\omega_{\max} = 4$. Це означає, що будемо брати до уваги чотири електронні стани на вузлі: $\lambda = s, \sigma = \pm 1/2; \lambda = p, \sigma = \pm 1/2$ (p — стан вважається невиродженим). Така модель широко використовується в багатоелектронній теорії напівпровідників.

Кількість можливих вузлових елементарних збуджень в цьому випадку дорівнює 15. В таблиці наведені всі можливі збуджені конфігурації електронів на вузлі. Кожній з цих 15 конфігурацій зіставляється вузловий оператор γ_{fi} . Структура будь-якої конфігурації зображається набором одиниць і нулів. Кожна одиниця з стовпця $b_{f\omega}$ показує, що на вузлі є узагальнене збудження $b_{f\omega}$; нуль означає відсутність відповідного узагальненого збудження.

В таблиці також показано структуру всіх можливих вузлових збуджень для випадків спінозамкненого і спілонезамкненого фонів.

Таблиця елементарних збуджень
 (врахування s -станів та одного «невиродженого» p -стану)

Спіно-замкн.		b_{q1}	b_{q2}	b_{q3}	b_{q4}	Спіно-незамкн.
$s \rightleftarrows$	фон	0	0	0	0	$\leftarrow s$
$s \leftarrow$	γ_{q1}	1	0	0	0	$\cdot \cdot s$
$s \rightarrow$	γ_{q2}	0	1	0	0	$\rightleftarrows s$
$s \cdot \cdot$	γ_{q3}	1	1	0	0	$\rightarrow s$
$p \rightarrow$						$\rightarrow p$
$s \rightleftarrows$	γ_{q4}	0	0	1	0	$\leftarrow s$
$p \rightarrow$						$\rightarrow p$
$s \leftarrow$	γ_{q5}	1	0	1	0	$\cdot \cdot s$
$p \rightarrow$						$\rightarrow p$
$s \rightarrow$	γ_{q6}	0	1	1	0	$\rightleftarrows s$
$p \rightarrow$						$\rightarrow p$
$s \cdot \cdot$	γ_{q7}	1	1	1	0	$\rightarrow s$
$p \leftarrow$						$\leftarrow p$
$s \rightleftarrows$	γ_{q8}	0	0	0	1	$\leftarrow s$
$p \leftarrow$						$\leftarrow p$
$s \leftarrow$	γ_{q9}	1	0	0	1	$\cdot \cdot s$
$p \leftarrow$						$\leftarrow p$
$s \rightarrow$	γ_{q10}	0	1	0	1	$\rightleftarrows s$
$p \leftarrow$						$\leftarrow p$
$s \cdot \cdot$	γ_{q11}	1	1	0	1	$\rightarrow s$
$p \rightleftarrows$						$\rightleftarrows p$
$s \rightleftarrows$	γ_{q12}	0	0	1	1	$\leftarrow s$
$p \rightleftarrows$						$\rightleftarrows p$
$s \leftarrow$	γ_{q13}	1	0	1	1	$\cdot \cdot s$
$p \rightleftarrows$						$\rightleftarrows p$
$s \rightarrow$	γ_{q14}	0	1	1	1	$\rightleftarrows s$
$p \rightleftarrows$						$\rightleftarrows p$
$s \cdot \cdot$	γ_{q15}	1	1	1	1	$\rightarrow s$

Оператори вузлових елементарних збуджень γ_{fi}^+ будуються з допомогою використання коректуючих множників¹ таким способом: кожній одиниці з стовпця $b_{f\omega}$ зіставляється оператор $b_{f\omega}^+$; кожному нулеві зіставляється добуток операторів $b_{f\omega} b_{f\omega}^+ = 1 - b_{f\omega}^+ b_{f\omega}$; шуканий оператор вузлового збудження дорівнює добуткові операторів, які поставлені у відповідність одиницям і нулям, що характеризують структуру цього збудження. Наприклад:

$$\begin{aligned} \gamma_{f_1}^+ &= b_{f_1}^+ b_{f_2} b_{f_2}^+ b_{f_3} b_{f_3}^+ b_{f_4} b_{f_4}^+ \\ &\dots \dots \dots \\ \gamma_{f_{14}}^+ &= b_{f_1} b_{f_1}^+ b_{f_2}^+ b_{f_3}^+ b_{f_4}^+ \end{aligned} \quad (47.7)$$

Використовуючи фермієвість операторів $b_{f\omega}^+$, $b_{f\omega}$, і співвідношення типу (47.7), легко одержати формули переходу від операторів узагальнених

¹А. Е. Глауберман, В. В. Владимиров, И. В. Стасюк, ФТТ, 2, 133, 1960.

збуджень до операторів вузлових збуджень:

$$b_{f_1}^+ = \gamma_{f_1}^+ + \gamma_{f_3}^+ \gamma_{f_2} + \gamma_{f_5}^+ \gamma_{f_4} + \gamma_{f_7}^+ \gamma_{f_6} + \gamma_{f_9}^+ \gamma_{f_8} + \gamma_{f_{11}}^+ \gamma_{f_{10}} + \gamma_{f_{13}}^+ \gamma_{f_{12}} + \gamma_{f_{15}}^+ \gamma_{f_{14}} \quad (47.8a)$$

$$b_{f_2}^+ = \gamma_{f_2}^+ - \gamma_{f_3}^+ \gamma_{f_1} + \gamma_{f_6}^+ \gamma_{f_4} - \gamma_{f_7}^+ \gamma_{f_5} + \gamma_{f_{10}}^+ \gamma_{f_8} - \gamma_{f_{11}}^+ \gamma_{f_9} + \gamma_{f_{14}}^+ \gamma_{f_{12}} - \gamma_{f_{15}}^+ \gamma_{f_{13}} \quad (47.8b)$$

$$b_{f_3}^+ = \gamma_{f_4}^+ - \gamma_{f_5}^+ \gamma_{f_1} - \gamma_{f_6}^+ \gamma_{f_2} + \gamma_{f_7}^+ \gamma_{f_3} + \gamma_{f_{12}}^+ \gamma_{f_8} - \gamma_{f_{13}}^+ \gamma_{f_9} - \gamma_{f_{14}}^+ \gamma_{f_{10}} + \gamma_{f_{15}}^+ \gamma_{f_{11}} \quad (47.8c)$$

$$b_{f_4}^+ = \gamma_{f_8}^+ - \gamma_{f_9}^+ \gamma_{f_1} - \gamma_{f_{10}}^+ \gamma_{f_2} + \gamma_{f_{11}}^+ \gamma_{f_3} - \gamma_{f_{12}}^+ \gamma_{f_4} + \gamma_{f_{13}}^+ \gamma_{f_5} + \gamma_{f_{14}}^+ \gamma_{f_6} - \gamma_{f_{15}}^+ \gamma_{f_7} \quad (47.8d)$$

Об'єднуючи формули (47.2), (47.5) і (47.7), можемо записати гамільтоніан системи електронів (47.1) через оператори вузлових елементарних збуджень.

При цьому треба використовувати такі переставні співвідношення для операторів γ_{fi}^+ , γ_{fi} (одержані з допомогою (47.7):

для однакових вузлів

$$\gamma_{fi} \gamma_{fi}^+ + \gamma_{fi}^+ \gamma_{fi} = 1 - \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{15} \gamma_{fj}^+ \gamma_{fj} \quad (i = 1, 2, \dots, 15) \quad (47.9)$$

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{fi} \gamma_{fi} &= \gamma_{fi}^+ \gamma_{fi}^+ = 0 \\ \gamma_{fi} \gamma_{fj} &= \gamma_{fi}^+ \gamma_{fj}^+ = \gamma_{fi}^+ \gamma_{fj} = 0 \quad (i \neq j) \end{aligned} \right\} \quad (47.10)$$

для різних вузлів

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{fi} \gamma_{f'i}^+ + \gamma_{f'i}^+ \gamma_{fi} &= 0 \\ A. \quad \gamma_{fi} \gamma_{f'i} + \gamma_{f'i} \gamma_{fi} &= 0 \\ \gamma_{fi}^+ \gamma_{f'i}^+ + \gamma_{f'i}^+ \gamma_{fi}^+ &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (i = 1, 2, 4, 7, 8, 11, 13, 14) \quad (47.11)$$

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{fi} \gamma_{f'i}^+ - \gamma_{f'i}^+ \gamma_{fi} &= 0 \\ B. \quad \gamma_{fi} \gamma_{f'i} - \gamma_{f'i} \gamma_{fi} &= 0 \\ \gamma_{fi}^+ \gamma_{f'i}^+ - \gamma_{f'i}^+ \gamma_{fi}^+ &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (i = 3, 5, 6, 9, 10, 12, 15) \quad (47.12)$$

Одержані переставні співвідношення вказують на існування двох віток вузлових елементарних збуджень. Фермієвська вітка представлена вузловими збудженнями сорту А, оператори яких підлягають квазіфермієвським переставним співвідношенням (47.9), (47.11). Вузлові збудження сорту Б становлять бозевську вітку; їх оператори підкоряються квазіпаулієвським переставним співвідношенням (47.9), (47.12).

Відмітимо, що статистика вузлового збудження визначається його структурою. Точніше, статистику диктують парність числа узагальнених збуджень, що входять в склад конфігурації, описаної даним вузловим оператором (для збуджень сорту А кількість узагальнених збуджень непарна; для збуджень сорту Б — парна).

Викладений вище перехід до операторів γ_{fi}^+ , γ_{fi} , які характеризують стани вузлів, легко узагальнюються на випадок довільного ω_{\max} . Проводячи аналогічні до (47.7), (47.8) перетворення, для кожного значення ω_{\max} одержимо цілу сукупність різних вузлових елементарних збуджень, відповідальних за різні властивості досліджуваної системи.

Спінозамкнений фон. Найпростіший випадок

Як приклад застосування викладеної схеми розглянемо найпростішу модель із спінозамкненим фоном: атомний кристал, який в основному стані має по одному валентному електрону на кожному атомі. Вважаємо, що кожний з цих електронів перебуває в невиродженному орбітальному s -стані, причому спін його може бути або «правий» або «лівий». Така модель з виродженим фоном (коли спіни частини валентних електронів орієнтовані направо, а частини — наліво) використовується в теорії напівпровідників для опису домішок або у випадку кристалів із складним характером зв'язку поряд із спінозамкненим фондом.

Візьмемо до уваги тільки s -стани електронів на вузлах. Тобто, в цьому випадку $\omega_{\max} = 2$, $\varphi = 1$. Канонічне перетворення (47.2) для даної моделі має вигляд:

$$\begin{aligned} a_{fs1/2}^+ &= \vartheta_1(s, 1/2)a_{f_1}^+ + \vartheta_2(s, 1/2)a_{f_2}^+ \\ a_{fs-1/2}^+ &= \vartheta_1(s, -1/2)a_{f_1}^+ + \vartheta_2(s, -1/2)a_{f_2}^+. \end{aligned} \quad (47.13)$$

З умови (47.3) випливає, що дійсні коефіцієнти цього лінійного перетворення зв'язані співвідношеннями:

$$\begin{aligned} \vartheta_1^2(s, 1/2) + \vartheta_2^2(s, 1/2) &= 1 \\ \vartheta_1^2(s, -1/2) + \vartheta_2^2(s, -1/2) &= 1 \\ \vartheta_1(s, 1/2)\vartheta_1(s, -1/2) + \vartheta_2(s, 1/2)\vartheta_2(s, -1/2) &= 0. \end{aligned} \quad (47.14)$$

Позначимо

$$\vartheta_1(s, 1/2) = B, \quad \vartheta_2(s, 1/2) = A.$$

Умови (47.14) можемо задовольнити, записавши перетворення (47.13) у вигляді:

$$\begin{aligned} a_{fs1/2}^+ &= Ba_{f_1}^+ + Aa_{f_2}^+ \\ a_{fs-1/2}^+ &= -Aa_{f_1}^+ + Ba_{f_2}^+. \end{aligned} \quad (47.15)$$

з додатковою умовою

$$A^2 + B^2 = 1. \quad (47.16)$$

Для знаходження коефіцієнтів A і B використаємо вимогу, щоб в основному стані системи енергія була мінімальною при додаткових умовах що середні кількості «правих» і «лівих» спінів в цьому стані є відповідно фіксованими.

Легко переконатись, що A^2 та B^2 дорівнюють фоновим концентраціям правих та лівих спінів

$$A^2 = n, \quad B^2 = m, \quad (47.17)$$

де

$$n = \frac{N_1}{N}, \quad m = \frac{N_2}{N}$$

коли N_1 фіксована середня кількість лівих спінів, а N_2 — відповідна кількість правих. При відсутності зовнішнього магнітного поля ми одержимо тоді

$$A^2 = B^2 = \frac{1}{2}. \quad (47.18)$$

Не беручи до уваги спінових збуджень¹, здійснимо перехід до вузлових операторів

$$\begin{aligned} a_{f_1}^+ &= b_{f_1}, & a_{f_2}^+ &= b_{f_2}^+ \\ b_{f_1}^+ &= \gamma_{f_1}^+, & b_{f_2}^+ &= \gamma_{f_2}^+, \end{aligned} \quad (47.19)$$

де чисто фермієвські оператори $\gamma_{f_1}^+$, γ_{f_1} і $\gamma_{f_2}^+$, γ_{f_2} описують струмові збудження — «двійки» та «дірки» відповідно.

Будемо далі позначати оператори двійок символом ψ , а дірок — символом φ . В цих позначеннях запишемо гамільтоніан системи. Останній запишеться як сума двох частин, одна з яких відноситься до фону, а друга є гамільтоніаном елементарних збуджень. Для розглядуваного прикладу одержимо

$$H = H_{\text{фон}} + \sum_{q,q'} L(q, q') (\varphi_q^+ \varphi_{q'} + \psi_q^+ \psi_{q'}) + \frac{1}{2} \sum_{q,q',l,l'} \Phi(q, q', l, l') \times \times (\varphi_q^+ \varphi_{q'}^+ \varphi_l \varphi_l - 2\varphi_q^+ \psi_l^+ \psi_{q'} \varphi_l + \psi_q^+ \psi_{q'}^+ \psi_l \psi_l). \quad (47.20)$$

Аналогічним чином може бути розглянутий і спінозамкнений фон. При врахуванні p -станів у випадку обох фонів модель розширяється і поряд із струмовими збудженнями, які складають фермієвську гілку (квазіфермієвські переставні співвідношення), враховуються екситони Френкеля, які складають бозевську гілку (квазіпаулієвські переставні співвідношення). У випадку спінозамкненого фону в тих же простих моделях можлива ще бозевська гілка спінових збуджень.

При правильному визначенні основного стану існують умови, при яких стан системи можна вважати слабозбудженим і число квазічастинок вважати малим. Якщо при цьому час життя квазічастинок не є дуже малим, то в гамільтоніані квазічастинок можна відкинути всі члени, що містять більше як два оператори елементарних збуджень. В цьому «квадратичному» наближенні система квазічастинок кінець кінцем може розглядатись як деякий квазідеальний газ. В квадратичному наближенні в різних задачах вдається здійснити діагоналізація гамільтоніана елементарних збуджень і знайти відповідний енергетичний спектр.

Сама концепція елементарних збуджень (квазічастинок) зберігає зміст і тоді, коли не можна обмежуватись квадратичним наближенням. В цьому разі ефективним методом розгляду проблеми в термінах квазічастинок є метод функцій Грина².

Багаточастинкова теорія в представленні вторинного квантування у послідовній формі, розробленій Боголюбовим, і розвинені ним методи наближеного вторинного квантування привели до фундаментальних результатів у теорії Бозе-систем, які дають пояснення явища надплинності³ в термінах квазічастинок.

Найвизначнішим досягненням теорії є побудована нещодавно Боголюбовим і його учнями теорія надпровідності на основі нових методів⁴, зв'язаних з розвиненими раніше для явища надплинності.

¹Про спінові збудження в розглянутій моделі див. А. Е. Глауберман, И. В. Стасюк, ФТТ, 3, 2089 (1961).

²Див. В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябліков. Метод функцій Грина в статистическій механіці. Фізматгиз, 1961.

³Н. Н. Боголюбов, Journ. of Phys., 9, 23 (1947); Вестн. МГУ № 7, 43 (1949); Лекції з квантової статистики (loc. cit.), розділ III.

⁴Н. Н. Боголюбов, ЖЭТФ, 34, 58 (1958); Nuovo cim., 7, 794 (1958).

Успіх у проблемі надпровідності в останні роки був здобутий у декількох етапах. Суттєвий вклад у розвиток теорії був внесений у 1950 р. Фреліхом¹, який перший подав ідею про те, що надпровідність визначається головним чином взаємодією електронів з коливаннями гратки (фононами), тобто тією взаємодією, яка при звичайних умовах визначає опір металу. Роботи Шафрота, Батлера та Блатта², з одного боку, та Купера і Бардіна, Купера і Шріфера³, з другого, визначили другий етап. Остаточне і повне розв'язання проблеми належить Боголюбову і його школі⁴.

Ми не можемо зупинитись на викладі цих важливих питань і обмежимось лише посиланнями на відповідні роботи та монографії.

Ефективне «двочастинкове» рівняння Шредінгера для екситонів Мотта при спінонезамкненому фоні

Для розгляду питання про екситони Мотта будемо виходити з гамільтоніана двійок та дірок (іншими збудженнями нехтуємо) у моделі *s*-станів, із спінонезамкненим виродженим фоном:

$$H = H_0 + \sum_{q,q'} L(q, q') (\varphi_q^+ \varphi_{q'} + \psi_q^+ \psi_{q'}) + \frac{1}{2} \sum_{q,q',l,l'} \Phi(q, q', l, l') (\varphi_q^+ \varphi_{q'}^+ \varphi_{l'} \varphi_l - 2\varphi_q^+ \psi_{l'}^+ \psi_{q'} \varphi_l + \psi_q^+ \psi_{q'}^+ \psi_{l'} \psi_l). \quad (47.21)$$

Гамільтоніан збуджень H_{36} складається з двох частин — «квадратичної»:

$$H_{\text{II}} = \sum_q P(q) \varphi_q^+ \varphi_q + \sum_{q,q'}' P(q, q') \varphi_q^+ \varphi_{q'} + \sum_q R(q) \psi_q^+ \psi_q - \sum_{q,q'}' R(q, q') \psi_q^+ \psi_{q'}, \quad (47.22)$$

і «четвертої»:

$$H_{\text{IV}} = \frac{1}{2} \sum_{q,q',l,l'} \Phi(q, q', l, l') (\varphi_q^+ \varphi_{q'}^+ \varphi_{l'} \varphi_l - 2\varphi_q^+ \psi_{l'}^+ \psi_{q'} \varphi_l + \psi_q^+ \psi_{q'}^+ \psi_{l'} \psi_l), \quad (47.23)$$

так, що

$$H_{36} = H_{\text{II}} + H_{\text{IV}}. \quad (47.24)$$

Для скорочення у (47.22) введені позначення

$$\begin{aligned} P(q) &= L(q, q) + \Phi(q, q, q, q) + \sum_{q'}' \Phi(q, q', q, q'), \\ P(q, q') &= L(q, q') + \Phi(q, q, q, q') + \Phi(q, q', q', q') + \sum_l' \Phi(q, l, q', l). \\ R(q) &= -L(q, q) - \sum_{q'}' \Phi(q, q', q, q') + \sum_{q'}' \Phi(q, q', q', q). \\ R(q, q') &= L(q', q) + \sum_l' \Phi(q', l, q, l) - \sum_l' \Phi(l, q', q, l), \end{aligned} \quad (47.25)$$

¹H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc., A. 223, 296 (1954).

²M. R. Schafroth, Phys. Rev., 96, 1442 (1954); M. R. Schafroth, S. T. Butler, J. M. Blatt, Helv. Phys. Acta, 30, 93 (1957).

³L. N. Cooper, Phys. Rev., 104, 1189 (1956); J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev., 106, 162 (1957); Phys. Rev., 108, 1175 (1957).

⁴Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, Новий метод в теории сверхпроводимости, АН ССР, М. (1958).

а фонова частина H_0 дорівнює

$$H_0 = NE^0 + \sum_q L(q, q) + \frac{1}{2} \sum_{qq'} [\Phi(q, q', q, q') - \Phi(q, q', q', q)], \quad (47.26)$$

де E^0 — власне значення енергії окремого атома в s -стані: N — число атомів в розглядуваній простій гратці кристала.

Вільні квазічастинки

Якщо обмежитись лише розглядом «квадратичного» гамільтоніана H_{II} , то систему легко записати як суму двох «квазідеальних газів» квазічастинок — двійок та дірок. Дійсно, перейдемо до k -простору за допомогою перетворення Фур'є:

$$\begin{aligned} \psi_q^+ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \psi^+(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{R}_q) \quad (\vec{R}_q = \vec{q} = q_1\vec{a}_1 + q_2\vec{a}_2 + q_3\vec{a}_3), \\ \varphi_q^+ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \varphi^+(\vec{k}) \exp[i(\vec{k} - \pi\vec{b}) \cdot \vec{R}_q], \end{aligned} \quad (47.27)$$

де N — число атомів в гратці; для дірок перетворення робиться зі зсувом на $\pi\vec{b}$, де \vec{b} — вектор оберненої гратки. Цей зсув потрібний для забезпечення різного відрахунку квазіімпульсів \vec{k} двійок та дірок. Тоді одержимо

$$H_{\text{II}} = \sum_{\vec{k}} [P + P(\vec{k})] \psi^+(\vec{k}) \psi(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}} [R + R(\vec{k})] \varphi^+(\vec{k}) \varphi(\vec{k}), \quad (47.28)$$

де $P(q) = P = \text{const}$, $R(q) = R = \text{const}$, внаслідок трансляційної інваріантності, а $P(\vec{k})$ та $R(\vec{k})$ дорівнюють

$$P(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_h \neq 0} P(|\vec{R}_h|) e^{i\vec{k}\vec{R}_h}; \quad R(\vec{k}) = - \sum_{\vec{R}_h \neq 0} R(|\vec{R}_h|) e^{i(\vec{k} - \pi\vec{b})\vec{R}_h}, \quad (47.29)$$

де $\vec{R}_h = \vec{R}_q - \vec{R}_{q'}$.

Обмежуючись підсумуванням по найближчих сусідах у розглядуваній простій кубічній гратці $a_1 = a_2 = a_3 = a$, ми приходимо до виразу

$$P(\vec{k}) = 2P(a)(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a),$$

де a — стала гратки. У так званому «наближенні ефективної маси» (малі $\vec{k}\vec{a}$ або відповідно $\vec{k}\vec{a} - \pi$, розклад навколо точки, що відповідає мінімуму енергії) одержимо

$$P(\vec{k}) = -6|P(a)| + \frac{h^2 k^2}{2m_1^*}, \quad m_1^* = \frac{h^2}{2a^2 |P(a)|}$$

і, відповідно,

$$R(\vec{k}) = -6|R(a)| + \frac{h^2 k^2}{2m_2^*}, \quad m_2^* = \frac{h^2}{2a^2 |R(a)|}. \quad (47.30)$$

Остаточно гамільтоніан H_{Π} набуває вигляду¹

$$H_{\Pi} = \sum_{\vec{k}} E_2(\vec{k}) \varphi^+(\vec{k}) \varphi(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}} E_1(\vec{k}) \psi^+(\vec{k}) \psi(\vec{k}) \quad (47.31)$$

$$\begin{aligned} E_1(\vec{k}) &= P - 6|P(a)| + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_1^*}, \\ E_2(\vec{k}) &= R - 6|R(a)| + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_2^*}. \end{aligned} \quad (47.32)$$

Взаємодія двійок та дірок

Розглянемо ту частину H_{Π} , яка описує взаємодію двійок та дірок:

$$H_{\text{вз}} = - \sum_{qq'll'} \Phi(q, q', l, l') \varphi_q^+ \psi_{l'}^+ \psi_{q'} \varphi_l, \quad (47.33)$$

де

$$\Phi(q, q', l, l') = \int \varphi(\vec{r} - \vec{R}_q) \varphi(\vec{r} - \vec{R}_l) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi(\vec{r}' - \vec{R}_{q'}) \varphi(\vec{r}' - \vec{R}_{l'}) d\vec{r} d\vec{r}', \quad (47.34)$$

Запровадимо відносні координати

$$\vec{R}_\alpha = \vec{R}_q - \vec{R}_l, \quad \vec{R}_\beta = \vec{R}_{l'} - \vec{R}_{q'}, \quad \vec{R} = \vec{R}_q - \vec{R}_{q'} \quad (47.35)$$

і відмітимо, що внаслідок трансляційної симетрії в інтегралі (47.34) можна провести заміну змінних $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R}_q$ і $\vec{r}' \rightarrow \vec{r}' + \vec{R}_{q'}$. Тоді

$$\begin{aligned} \Phi(q, q', l, l') &= \int \varphi(\vec{r}) \varphi(\vec{r} + \vec{R}_\alpha) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}' + \vec{R}|} \varphi(\vec{r}') \varphi(\vec{r}' - \vec{R}_\beta) d\vec{r} d\vec{r}' = \\ &= \Phi(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \vec{R}). \end{aligned} \quad (47.36)$$

Перехід у простір квазіімпульсів виконується за допомогою перетворень Фур'є:

$$\begin{aligned} \varphi_q^+ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}_1} \varphi^+(\vec{k}_1) e^{i\vec{k}_1(\vec{R}_{q'} + \vec{R})}, \quad \varphi_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}_4} \varphi(\vec{k}_4) e^{-i\vec{k}_4(\vec{R}_{q'} + \vec{R} - \vec{R}_\alpha)}, \\ \psi_l^+ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}_2} \psi^+(\vec{k}_2) e^{i\vec{k}_2(\vec{R}_{q'} + \vec{R}_\beta)}, \quad \psi_{q'} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}_3} \psi(\vec{k}_3) e^{-i\vec{k}_3(\vec{R}_{q'})}. \end{aligned} \quad (47.37)$$

Підстановка цих виразів у (47.33) і заміна в останньому сумі по $\vec{q}, \vec{q}', \vec{l}$ і \vec{l}' сумою по $\vec{q}', \vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta$ і \vec{R} приводять до виразу

$$\begin{aligned} H_{\text{вз}} &= - \frac{1}{N} \sum_{\substack{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3 \vec{k}_4 \\ (\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{k}_4)} \varphi^+(\vec{k}_1) \psi^+(\vec{k}_2) \psi(\vec{k}_3) \varphi(\vec{k}_4) \sum_{\vec{R}_\alpha \vec{R}_\beta, \vec{R}} \Phi(\vec{R}_\alpha \vec{R}_\beta \vec{R}) \exp[i(\vec{k}_1 - \\ &\quad - \vec{k}_4) \vec{R} + i\vec{k}_2 \vec{R}_\beta + i\vec{k}_4 \vec{R}_\alpha]. \end{aligned} \quad (47.38)$$

¹Додатність енергії активації (частини $E_{1,2}$ не залежної від k) обох сортів квазічастинок можна завжди забезпечити відповідним вибором хімічного потенціалу, введення якого враховує умову рівності кількості двійок та дірок.

Щоб одержати вираз для енергії взаємодії двійок та дірок в першому наближенні, в сумі по \vec{R}_α і \vec{R}_β обмежимося головним членом, що відповідає $\vec{R}_\alpha = \vec{R}_\beta = 0$, тоді одержимо

$$H_{\text{вз}}^{(1)} = -\frac{1}{N} \sum_{\vec{p}, \vec{k}, \vec{k}'} \varphi^+ \left(\frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} \right) \psi^+ \left(\frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} \right) \psi \left(\frac{\vec{p} - \vec{k}'}{2} \right) \varphi \left(\frac{\vec{p} + \vec{k}'}{2} \right) \times \\ \times \sum_{\vec{R}} \Phi(0, 0, \vec{R}) \exp \left[i \frac{\vec{k} - \vec{k}'}{2} \cdot \vec{R} \right], \quad (47.39)$$

де

$$\vec{p} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{k}_4; \quad \vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2; \quad \vec{k}' = \vec{k}_4 - \vec{k}_3.$$

Запровадимо тепер бозе-амплітуди за формулами:

$$\varphi^+ \left(\frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} \right) \psi^+ \left(\frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} \right) = b_{\vec{p}}^+(\vec{k}) \\ \psi \left(\frac{\vec{p} - \vec{k}'}{2} \right) \varphi \left(\frac{\vec{p} + \vec{k}'}{2} \right) = b_{\vec{p}}(\vec{k}'). \quad (47.40)$$

Через ці нові оператори гамільтоніан $H_{\text{вз}}^{(1)}$ записується в «квадратичній» формі:

$$H_{\text{вз}}^{(1)} = \sum_{\vec{p}, \vec{k}, \vec{k}'} A(\vec{k}, \vec{k}') b_{\vec{p}}^+(\vec{k}) b_{\vec{p}}(\vec{k}'), \quad (47.41)$$

де

$$A(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{1}{N} \Phi(0, 0, \vec{R}) \exp \left[i \frac{\vec{k} - \vec{k}'}{2} \cdot \vec{R} \right].$$

Повний «модельний» гамільтоніан системи взаємодіючих двійок та дірок в прийнятому наближенні складається з $H_{\text{вз}}^{(1)}$ та власноенергетичної частини, тобто можемо записати в змінних \vec{p} і \vec{k} :¹

$$H_M = \sum_{\vec{p}, \vec{k}} \left[E_1 \left(\frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} \right) + E_2 \left(\frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} \right) \right] b_{\vec{p}}^+(\vec{k}) b_{\vec{p}}(\vec{k}) + \\ + \sum_{\vec{p}, \vec{k}, \vec{k}'} A(\vec{k}, \vec{k}') b_{\vec{p}}^+(\vec{k}) b_{\vec{p}}(\vec{k}'). \quad (47.42)$$

Для діагоналізації цього гамільтоніана зробимо перетворення:

$$b_{\vec{p}}^+(\vec{k}) = \sum_n \overline{u_{n\vec{p}}}(\vec{k}) \xi_{n\vec{p}}^+; \quad b_{\vec{p}}(\vec{k}') = \sum_{n'} u_{n'\vec{p}}(\vec{k}') \xi_{n'\vec{p}}. \quad (47.43)$$

¹ Такий запис власноенергетичної частини на відміну від випадку вільних двійок і дірок (47.28) відповідає попарному розгляду їх, тобто системи, представленої як система різноманітних пар двійка-дірка. Гамільтоніан H_M треба розглядати як модельний гамільтоніан для екситонів Мотта, і його побудова є подібною до побудови модельного гамільтоніана Фреліха в теорії надпровідності за допомогою наблизленого вторинного квантування. Див. Н. Н. Богоявленський, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, Новий метод в теории сверхпроводимости, § 4.

Тоді

$$H_M = \sum_{\vec{p}, \vec{k}} \left[E_1 \left(\frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} \right) + E_2 \left(\frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} \right) \right] \sum_{n, n'} \overline{u_{n\vec{p}}}(\vec{k}) u_{n'\vec{p}}(\vec{k}) \xi_{n\vec{p}}^+ \xi_{n'\vec{p}}^- + \\ + \sum_{\vec{p}, \vec{k}, \vec{k}'} A(\vec{k}, \vec{k}') \sum_{n, n'} \overline{u_{n\vec{p}}}(\vec{k}) u_{n'\vec{p}}(\vec{k}') \xi_{n\vec{p}}^+ \xi_{n'\vec{p}}^-.$$

Якщо функції $u_{n\vec{p}}$ знаходити з рівняння:

$$\left[E_1 \left(\frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} \right) + E_2 \left(\frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} \right) \right] u_{n'\vec{p}}(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}'} A(\vec{k}, \vec{k}') u_{n'\vec{p}}(\vec{k}') = E_{n'\vec{p}} u_{n'\vec{p}}(\vec{k}) \quad (47.44)$$

при умові ортогональності

$$\sum_{\vec{k}} \overline{u_{n\vec{p}}}(\vec{k}) u_{n'\vec{p}}(\vec{k}) = \delta_{nn'}, \quad (47.45)$$

то H_M набуває вигляду

$$H_M = \sum_{\vec{p}, n} E_{n\vec{p}} \xi_{n\vec{p}}^+ \xi_{n\vec{p}}, \quad (47.46)$$

що й треба було вивести.

Розглянемо тепер рівняння (47.44) для функцій $u_{n\vec{p}}(\vec{k})$ які відіграють роль хвильових функцій квазічастинок-екситонів. Перетворимо квазімпульси так:

$$\vec{k} = 2\vec{\varkappa} + \frac{m_1^* - m_2^*}{M^*} \vec{p}, \quad M^* = m_1^* + m_2^*. \quad (47.47)$$

Це перетворення дозволяє розділити рух центра ваги пари двійка-дірка, який описується квазімпульсом \vec{p} , і відносний рух двійки і дірки, який описується квазімпульсом $\vec{\varkappa}$. Дійсно, маємо

$$\frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} = \frac{m_1^*}{M^*} \vec{p} + \vec{\varkappa}, \quad \frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} = \frac{m_2^*}{M^*} \vec{p} - \vec{\varkappa},$$

отже¹,

$$E_1 \left(\frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} \right) + E_2 \left(\frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} \right) = P + R - 6|P(a)| - 6|R(a)| + \\ + \frac{h^2}{2m_1^*} \left(\frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} \right)^2 + \frac{h^2}{2m_2^*} \left(\frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} \right)^2 = \varepsilon + \frac{h^2}{2M^*} \vec{p}^2 + \frac{h^2}{2\mu^*} \vec{\varkappa}^2,$$

де $\varepsilon = P + R - 6|P(a)| - 6|R(a)|$, а μ^* — приведена ефективна маса, $\mu = m_1^* m_2^* / (m_1^* + m_2^*)$.

¹Праву частину формули для $E_1 + E_2$ треба, взагалі кажучи, розділити на число, що репрезентує фіксовану кількість двійок (рівну кількості дірок).

Далі маємо, що

$$A(\vec{k}, \vec{k}') = A(\vec{\varkappa}, \vec{\varkappa}') = -\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} \Phi(0, 0, \vec{R}) \exp[i(\vec{\varkappa} - \vec{\varkappa}') \cdot \vec{R}]$$

і ми можемо рівняння (47.44) записати в новій формі:

$$\left[\varepsilon + \frac{h^2}{2M^*} p^2 + \frac{h^2}{2\mu^*} \varkappa^2 \right] u_{n' \vec{p}}(\vec{\varkappa}) + \sum_{\vec{\varkappa}'} A(\vec{\varkappa}, \vec{\varkappa}') u_{n' \vec{p}}(\vec{\varkappa}') = E_{n' \vec{p}} u_{n' \vec{p}}(\vec{\varkappa}). \quad (47.48)$$

Якщо тепер перейти до конфігураційного простору за допомогою перетворення

$$u_{n' \vec{p}}(\vec{\varkappa}') = \frac{1}{V^{1/2}} \int u_{n' \vec{p}}(\vec{r}') e^{-i\vec{\varkappa}' \cdot \vec{r}'} d\vec{r}', \quad (47.49)$$

де V — об'єм системи, і взяти до уваги, що

$$\sum_{\vec{\varkappa}'} \exp[-i\vec{\varkappa}' \cdot (\vec{R} + \vec{r}')] = V \delta(\vec{r}' + \vec{R}), \quad (47.50)$$

де $\delta(\vec{r}' + \vec{R})$ — дельта-функція, то одержимо, що

$$\sum_{\vec{\varkappa}'} A(\vec{\varkappa}, \vec{\varkappa}') u_{n' \vec{p}}(\vec{\varkappa}') = -\frac{V^{1/2}}{N} \sum_{\vec{R}} \Phi(0, 0, \vec{R}) e^{i\vec{\varkappa} \cdot \vec{R}} u_{n' \vec{p}}(-\vec{R}). \quad (47.51)$$

Помножимо праву та ліву сторони (47.48) на $\exp[i\vec{\varkappa} \cdot \vec{r}]$ і візьмемо суму по $\vec{\varkappa}$ від всіх членів. Перший член в лівій частині перетворюється так:

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{\varkappa}} \left[\varepsilon + \frac{h^2}{2M^*} p^2 + \frac{h^2}{2\mu^*} \varkappa^2 \right] u_{n' \vec{p}}(\vec{\varkappa}) e^{i\vec{\varkappa} \cdot \vec{r}} = \\ &= \sum_{\vec{\varkappa}} \left[\varepsilon + \frac{h^2}{2M^*} p^2 - \frac{h^2}{2\mu^*} \Delta_r \right] u_{n' \vec{p}}(\vec{\varkappa}) e^{i\vec{\varkappa} \cdot \vec{r}} \end{aligned}$$

бо

$$\vec{\varkappa} e^{i\vec{\varkappa} \cdot \vec{r}} = -i \nabla_r e^{i\vec{\varkappa} \cdot \vec{r}}.$$

Використовуючи далі перехід до конфігураційного простору (47.49), матимемо для цього члена вираз

$$V^{1/2} \left[\varepsilon + \frac{h^2}{2M^*} p^2 - \frac{h^2}{2\mu^*} \Delta_r \right] u_{n' \vec{p}}(\vec{r}).$$

Для другого члена в лівій частині, використовуючи формули (47.49), (47.51) і переходячи від суми по \vec{R} до інтегрування

$$\sum_{\vec{R}} \rightarrow \frac{1}{a^3} \int d\vec{R},$$

одержимо вираз

$$-\frac{V^{3/2}}{Na^3}\Phi(0, 0, -\vec{r})u_{n'\vec{p}}(\vec{r}).$$

Для правої частини, на підставі тих же формул, матимемо

$$\sum_{\vec{\kappa}} E_{n'\vec{p}} u_{n'\vec{p}}(\vec{\kappa}) e^{i\vec{\kappa}\vec{r}} = V^{1/2} E_{n'p} u_{n'p}(\vec{r}).$$

Таким чином, рівняння (47.44) набуває вигляду

$$\left\{ \varepsilon + \frac{\hbar^2}{2M^*} p^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu^*} \Delta_r - \Phi(\vec{r}) \right\} u_{n'\vec{p}}(\vec{r}) = E_{n'p} u_{n'p}(\vec{r}), \quad (47.52)$$

де введено позначення $\Phi(\vec{r}) = \Phi(0, 0, -\vec{r})$. Якщо розділити змінні, поклавши $u_{n'\vec{p}}(\vec{r}) = u_{n'}(\vec{r})v_{\vec{p}}$, то

$$E_{n'\vec{p}} = \varepsilon + \frac{\hbar^2}{2M^*} p^2 + \beta_{n'}, \quad (47.53)$$

де $\beta_{n'}$ — власні значення рівняння Шредінгера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu^*} \Delta_r - \Phi(r) \right] u_{n'}(\vec{r}) = \beta_{n'} u_{n'}(\vec{r}). \quad (47.54)$$

Одержане рівняння і є наближенним ефективним двохчастинковим рівнянням для екситонів Мотта. Оператори $\xi_{n'\vec{p}}^+$, $\xi_{n'\vec{p}}$ є операторами екситонів Мотта, внутрішній стан яких характеризується квантовим числом n' , а рух центра ваги — імпульсом \vec{p} . Якщо $u_{n'}(\vec{r})$ є власною функцією рівняння (47.54), відповідною до дискретної частини спектра, то відповідне $E_{n'\vec{p}}$ є енергією зв'язаного стану системи двійка-дірка (ε є енергія активації для утворення вільних двійки і дірки з квазіімпульсами, рівними нулю). Якщо ж $u_{n'}(\vec{r})$ є власного функцією для непереривного спектра власних значень $\beta_{n'}$, то дірка і двійка не є зв'язаними. При великих відносних віддалях двійки і дірки потенціальна енергія $\Phi(\vec{r})$ наближається якісно до кулонівської, а на малих віддалях помітно відмінна від неї.

Зауважимо, що у випадку спінозамкненого фону енергія взаємодії двійок і дірок має більш складний характер, як за рахунок обмінних інтегралів, так і завдяки появи додаткових членів в гамільтоніані H_{IV} , які треба брати до уваги.

Наведений розгляд проблеми екситонів Мотта на основі модельного гамільтоніана має певний методичний інтерес і вказує на те, що цілком строга і послідовна теорія екситонів Мотта в термінах квазічастинок, поряд з іншими елементарними збудженнями, на основі повного точного гамільтоніана залишається ще проблемою, вартою уваги.

Розділ XIV

Теорія атомних зіткнень. Пружні зіткнення

§ 48. Загальна теорія розсіяння

Під пружним зіткненням двох частинок ми розуміємо зіткнення, яке не приводить до зміни внутрішнього стану частинок. У зв'язку з цим, при формулюванні закону збереження енергії для таких процесів ми не повинні враховувати внутрішньої енергії частинок.

Приведемо спочатку короткий розгляд у термінах класичної механіки¹

Нехай ми маємо систему двох вільних частинок, які, пролітаючи досить близько одна від одної, взаємодіють між собою і розлітаються, так що через деякий час іх можна знову розглядати як вільні, але, внаслідок взаємодії під час зіткнення, їх енергії та імпульси мають інші значення, ніж до зіткнення.

Розглянемо систему відліку, у якій до зіткнення дві частинки з масами m_1 та m_2 рухаються зі швидкостями \vec{v}_1 та \vec{v}_2 . Цю систему ми будемо називати лабораторною (за таку систему можна обрати систему, в якій одна з частинок до зіткнення є нерухомою). Поряд з нею будемо розглядати систему, у якій до зіткнення і після нього нерухомим є центр інерції, і будемо називати її системою центра інерції.

У лабораторній системі центр інерції має швидкість

$$\vec{V} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2}, \quad (48.1)$$

а швидкості частинок до зіткнення в системі центра інерції визначаються формулами:

$$\begin{aligned} \vec{v}_{01} &= \vec{v}_1 - \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \\ \vec{v}_{02} &= \vec{v}_2 - \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2} = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \end{aligned} \quad (48.2)$$

За законом збереження імпульсу, імпульси обох частинок після зіткнення залишаються рівними за величиною і оберненими за напрямком, а за законом збереження енергії залишаються незмінними абсолютно величини імпульсів. Якщо \vec{n} — одиничний вектор у напрямку швидкості частинки з масою m_1 після зіткнення, то швидкості обох частинок в системі центра інерції можна записати так:

$$\vec{v}'_{01} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} v \vec{n}, \quad \vec{v}'_{02} = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} v \vec{n}, \quad v = |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|. \quad (48.3)$$

¹Див., наприклад, Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика, Фізматгиз (1958), гл. IV

Швидкості частинок після зіткнення в лабораторній системі будуть відповідно дорівнювати:

$$\vec{v}'_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} v \vec{n} + \vec{V}, \quad \vec{v}'_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} v \vec{n} + \vec{V}. \quad (48.4)$$

Вектор \vec{n} не може бути визначений із законів збереження, а визначається взаємним розташуванням частинок під час зіткнення та законом взаємодії. Помножаючи (48.4), відповідно, на m_1 та m_2 і записуючи \vec{V} за (48.1), ми одержимо формули для імпульсів:

$$\begin{aligned} \vec{p}'_1 &= \mu v \vec{n} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} (\vec{p}_1 + \vec{p}_2), & \vec{p}'_2 &= -\mu v \vec{n} + \\ &+ \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\vec{p}_1 + \vec{p}_2), & \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \end{aligned} \quad (48.5)$$

Проведемо корисну геометричну інтерпретацію. Побудуємо коло радіуса μv і виконаемо в ньому побудову (рис. 39) векторів:

$$\overrightarrow{AO} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} (\vec{p}_1 + \vec{p}_2), \quad \overrightarrow{OB} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\vec{p}_1 + \vec{p}_2), \text{ і } \overrightarrow{OC} = \vec{n}.$$

Тоді маємо, що вектори \overrightarrow{AC} та \overrightarrow{CB} , відповідно, рівні \vec{p}'_1 та \vec{p}'_2 . При заданих \vec{p}_1 та \vec{p}_2 точки A , O , B нерухомі, а точка C може рухатись по обводу кола, відповідно до напрямку \vec{n} .

Нехай одна з частинок (m_2) до зіткнення була нерухомою. Тоді $OB = \mu v$ і точка B лежить на колі. У той же час $\overrightarrow{AB} = \vec{p}_1$ і, коли $m_1 < m_2$, точка A лежить всередині кола, а коли $m_1 > m_2$ – зовні.

Кути ϑ_1 та ϑ_2 є кутами відхилення частинок після зіткнення відносно напрямку зіткнення (який тепер збігається з напрямком \vec{p}_1), а кут ϑ_0 , що визначає напрямок \vec{n} , є кутом повороту першої частинки в системі центра інерції – кут розсіяння в системі центра інерції. З рисунка легко знайти такі зв'язки:

$$\operatorname{tg} \vartheta_1 = \frac{m_2 \sin \vartheta_0}{m_1 + m_2 \cos \vartheta_0}, \quad \vartheta_2 = \frac{\pi - \vartheta_0}{2}. \quad (48.6)$$

Коли маси частинок однакові, то не тільки точка B , але й точка A лежить на колі і ми одержимо зовсім прості зв'язки:

$$\vartheta_1 = \frac{\vartheta_0}{2}, \quad \vartheta_2 = \frac{\pi - \vartheta_0}{2}. \quad (48.7)$$

В класичній механіці зіткнення двох частинок визначається їх швидкостями до взаємодії та прицільною віддаллю, тобто віддалю, на якій частинки пройшли б одна повз другу при відсутності взаємодії. В квантовій механіці проблема ставиться в іншій спосіб, бо при русі з певними швидкостями не має змісту поняття «прицільної віддалі».

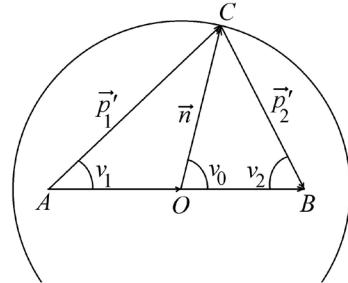


Рис. 39.

В теорії пружних зіткнень квантова механіка ставить лише завдання визначення імовірності відхилення на той чи інший кут (імовірність розсіяння) внаслідок зіткнення.

Зауважимо, що викладені вище геометричні співвідношення є вірними як для класичної, так і для квантової механіки. Цей факт зв'язаний з тим, що ми маємо тут співвідношення між векторами імпульсу в асимптотичній області, у який частинки можуть розглядатись як «вільні» і тому можуть мати певні імпульси.

Задача про пружне зіткнення як проблема двох тіл в нерелятивістському випадку і при умові, що сили взаємодії залежать лише від відносного положення частинок, може бути зведена до двох одночастинкових задач, одна з яких описує вільний рух центра інерції, а друга – відносний рух частинок.

При знаходженні енергетичного спектра внутрішнього руху ми могли вважати центр інерції нерухомим. У проблемі зіткнень треба враховувати його рух. Дійсно, в експерименті часто нерухомі частинки бомбардуються іншими. Повна енергія налітаючих частинок (внаслідок розділення змінних, які характеризують рух центра інерції і відносний рух) є сумою енергій руху центра інерції та відносного руху, і результат розсіяння залежить від того, що в початковий момент було нерухомим: розсіюча частинка чи центр інерції.

Розрахунки легше проводити у системі центра інерції, бо ми маємо і цьому разі лише три степені вільності (замість шести), і ми в далішому майже всюди будемо користуватись цією системою. Перехід до системи центра інерції зводить, як відомо, задачу двох тіл до задачі про розсіяння одної частинки з приведеною масою μ в полі $V(\vec{r})$ нерухомого силового центра.

Зауважимо, що при зіткненні частинок з різко відмінними масами (наприклад, зіткнення електронів з атомами) відміною між лабораторною системою та системою центра інерції можна нехтувати, але коли відношення мас не є досить великим (наприклад, при ядерних зіткненнях), цього, взагалі кажучи, робити не можна.

Розсіяння силовим центром

Реальні проблеми зіткнення (наприклад, електрона з атомом) є складними проблемами теорії систем багатьох частинок. Але в певному наближенні такі проблеми, як розсіяння електронів атомом, можна розглядати як розсіяння заряджених частинок малою сферичносиметричною областю, у якій потенціальна енергія падаючих частинок відмінна від нуля. Цю область ми умовно будемо називати «атомом» у відповідних задачах. Будемо позначати потенціальну енергію частинки на віддалі r від розглядуваного силового центра через $V(r)$.

Кутовий розподіл частинок, розсіяних нерухомим силовим центром, описується звичайно за допомогою так званих ефективних перерізів розсіяння. Припустимо, для простоти, що ми маємо один розсіючий «атом», на який падає пучок «незалежних» частинок (потік вважаємо слабким так, що інтерференція між падаючими частинками відсутня). Нехай потік, тобто число частинок, щопадають на одиницю поверхні за одиницю часу, дорівнює N , тоді кількість частинок, розсіяних за одиницю часу всередині тілесного кута $d\omega$ в напрямку, який становить з напрямком руху первісного пучка полярні кути ϑ і φ , можна записати у вигляді

$$N\sigma(\vartheta, \varphi)d\omega. \quad (48.8)$$

З цього виразу видно, що коефіцієнт пропорційності $\sigma(\vartheta, \varphi)$ має розмірність площині. Функцію $\sigma(\vartheta, \varphi)$ називають диференціальним ефективним перерізом розсіяння.

При зіткненні частинки з нерухомим центром визначення диференціального ефективного перерізу (48.8) є вірне як у лабораторній системі, так і в системі центра інерції (ефективна маса нерухомого центра безмежна). У випадку зіткнення двох частинок скінченної маси наше визначення має силу лише в лабораторній (L) і в системі центра інерції (C) можна знайти, використовуючи геометричні співвідношення, розглянуті вище:

$$\sigma_L(\vartheta, \varphi) = \frac{(1 + \gamma^2 + 2\gamma \cos \vartheta_0)^{3/2}}{|1 + \gamma \cos \vartheta_0|} \sigma_C(\vartheta_0, \varphi_0), \quad \gamma = \frac{m_1}{m_2}. \quad (48.9)$$

Позначимо через (r, ϑ, φ) сферичні координати падаючої зарядженої частинки (будемо говорити, електрона) і вмістимо «атом» у початок координат. Диференціальний переріз $\sigma(\vartheta, \varphi)$ можна знайти з асимптотичної форми розв'язку рівняння Шредінгера.

Як завжди, коли йде мова про розв'язання рівняння Шредінгера, ми можемо провести математичний розгляд до кінця, коли змінні в рівнянні розділяються. Як вказувалося вище, фізично важливою є модель сферично-симетричного поля, для якого саме можливе розділення змінних. На цій підставі ми і будемо розглядати поле силового центра залежним лише від $r(V(r))$. В цьому разі задача є симетричною відносно полярної осі і диференціальний переріз не повинен залежати від кута φ , тобто замість (48.8) ми повинні записати

$$N\sigma(\vartheta)d\omega. \quad (48.10)$$

Припустимо (див. далі), що $V(r)$ прямує до нуля швидше, ніж $1/r$, і що потік електронів рухається зліва направо вздовж осі z . Цей потік електронів (падаючих) описується плоскою хвилею e^{ikz} . Функція $\psi = e^{ikz}$ відповідає потоку імовірності $N = v(k = \frac{mv}{\hbar})$. Розсіяну хвилю в точці (r, ϑ, φ) далеко від центра сил представимо у вигляді

$$r^{-1}f(\vartheta)e^{ikr}. \quad (48.11)$$

Імовірність розсіянній частинці пройти за одиницю часу крізь елемент поверхні $ds = r^2d\omega$ дорівнює $vr^{-2}|f(\vartheta)|^2ds = v|f(\vartheta)|^2d\omega$. Відношення її до густини потоку імовірності в падаючій хвилі дає число електронів $\sigma(\vartheta)d\omega$, розсіяних за одиницю часу всередині тілесного кута $d\omega$, з чого випливає, що

$$\sigma(\vartheta) = |f(\vartheta)|^2. \quad (48.12)$$

Число електронів, розсіяних в інтервалі $\vartheta, \vartheta + d\vartheta$, буде дорівнювати

$$2\pi|f(\vartheta)|^2 \sin \vartheta d\vartheta. \quad (48.13)$$

Визначення амплітуди розсіяння $f(\vartheta)$ вимагає розв'язання рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V(r)\psi = E\psi, \quad (48.14a)$$

або

$$\Delta\psi + [k^2 - U(r)]\psi = 0, \quad (48.14b)$$

де

$$U(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r), \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{mv}{\hbar}$$

при умовах скінченності розв'язку в усьому просторі і такій асимптотичній формі його при $r \rightarrow \infty$:

$$\psi \sim e^{ikz} + r^{-1} e^{ikz} f(\vartheta). \quad (48.15)$$

Плоска хвиля e^{ikz} є розв'язком рівняння

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0. \quad (48.16)$$

Це рівняння можна розв'язувати також у сферичних координатах, і функція

$$\psi = P_l(\cos \vartheta) f_l(r) \quad (48.17)$$

буде його розв'язком, коли $f_l(r)$ – розв'язок рівняння

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{df}{dr} \right) + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) f = 0 \quad (48.18)$$

Розв'язуючи рівняння (48.18) за допомогою рядів за степенями r , ми одержуємо два розв'язки. Один починається з r^l , а другий – з r^{-l-1} . Позначаючи через $f_l(r)$ розв'язок (48.18) скінчений при $r = 0$, ми будемо вважати розв'язок відомим (з точністю до сталого множника). Найбільш загальним розв'язком рівняння (48.16), скінченим у початку координат та таким, що володіє осьовою симетрією, буде розклад

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l(\cos \vartheta) f_l(r), \quad (48.19)$$

де A_l – сталі коефіцієнти. Звідси маємо розклад

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l(\cos \vartheta) f_l(r) \quad (48.20)$$

Визначення коефіцієнтів A_l можна здійснити в такий спосіб: помножимо (48.20) на $P_l(\cos \vartheta) \sin \vartheta$ і проінтегруємо від 0 до π . Поклавши $\cos \vartheta = x$, одержимо

$$\frac{2}{2l+1} A_l f_l(r) = \int_{-1}^{+1} e^{ikrx} P_l(x) dx \quad (48.21)$$

Праву частину цієї рівності ми можемо інтегрувати по частинах і записати так:

$$\frac{1}{ikr} (e^{ikrx} P_l(x))|_{x=-1}^{x=+1} - \frac{1}{ikr} \int_{-1}^{+1} e^{ikrx} P'_l(x) dx,$$

де другий член має порядок $1/r^2$. При великих r можна вважати, що

$$\frac{2}{2l+1} A_l f_l(r) \sim \frac{1}{ikr} [e^{ikrx} P_l(x)]|_{x=-1}^{x=+1}. \quad (48.22)$$

Щоб визначити довільну сталу, яка міститься у $f_l(r)$, будемо вимагати, щоб $f_l(r)$ була розв'язком рівняння (48.18) з такою асимптотичною формою:

$$f_l(r) \sim (kr)^{-1} \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right). \quad (48.23)$$

Виконуючи подвійну підстановку у (48.22) ($P_l(1) = 1, P_l(-1) = (-1)^l$) і використовуючи асимптотичну форму $f_l(r)$ ¹, ми одержуємо вираз для A_l :

$$A_l = (2l + 1)i^l$$

Таким чином, шуканий розклад плоскої хвилі має вигляд

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1)i^l P_l(\cos \vartheta) f_l(r). \quad (48.24)$$

Повернемося тепер до рівняння (48.14a). Загальний розв'язок цього рівняння, що володіє аксіальною симетрією, має вигляд

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l(\cos \vartheta) R_l(r), \quad (48.25)$$

де A_l – шукані коефіцієнти, а R_l – розв'язок рівняння для радіальних функцій задачі центрального поля:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0. \quad (48.26)$$

Це рівняння має два незалежні розв'язки, один з яких є скінченим у початку координат. Оберемо саме цей розв'язок. Тоді $R_l(r)$ буде визначенім з точністю до сталого множника. Коефіцієнти A_l визначимо так, щоб ψ мало асимптотичну форму (48.15). Коли покласти $R_l = r^{-1}G(r)$, то рівняння для G буде таким:

$$\frac{d^2G}{dr^2} + \left[k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] G = 0. \quad (48.27)$$

При великих r останні два члени рівняння прямують до нуля і можна чекати, що кожний розв'язок матиме асимптотичну форму

$$G \sim A \sin(kr + \varepsilon), \quad (48.28)$$

де A та ε – сталі. Для з'ясування цього покладемо в рівняння (48.27)

$$G = \varphi(r)e^{ikr},$$

¹Через функції Бесселя точний розв'язок $f_l(r)$ виражається так:

$$f_0(r) = \frac{\sin kr}{kr}, \quad f_l(r) = \left(\frac{\pi}{2kr}\right)^{1/2} J_{l+\frac{1}{2}}(kr)$$

тоді

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + 2ik\frac{d\varphi}{dr} - \left[U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \varphi = 0.$$

Оскільки для великих r амплітуда $\varphi(r)$ майже постійна, вважаємо, що

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} \ll k\frac{d\varphi}{dr},$$

і викидаємо перший член у рівнянні для φ . Після інтегрування одержуємо

$$2ik \ln \varphi = \int \left[U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] dr.$$

При великих r права частина цієї рівності прямує до сталої границі лише тоді, коли $U(r)$ на безмежності прямує до нуля швидше, ніж $1/r$. Отже, для полів, які зникають із збільшенням віддалі швидше, ніж поле Кулона, для частинного розв'язку (48.26), скінченного у початку, ми матимо асимптотичну форму¹:

$$cr^{-1} \sin \left(kr - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l \right), \quad (48.29)$$

де c — довільна стала, а η_l — стала, яка залежить від k та $U(r)$.

Фаза η_l визначається граничною умовою скінченості R при $r \rightarrow 0$, при який розв'язується точне рівняння Шредінгера. Доданок $-\frac{1}{2}l\pi$ запропонований для того, щоб при $U(r) = 0$ фаза η_l оберталась в нуль. Обираючи конкретне значення c , визначимо $R_l(r)$ як такий розв'язок, що має асимптотичну форму

$$(kr)^{-1} \sin \left(kr - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l \right). \quad (48.30)$$

Віднімемо тепер від (48.25) вираз (48.24). Утворена різниця повинна характеризувати розсіяну хвиллю. Коефіцієнти A_l нам треба обрати в такий спосіб, щоб загдана різниця не містила членів типу $r^{-1}e^{-ikr}$ (що описують збіжну хвиллю). При великих r маємо

$$\psi - e^{ikz} \sim \sum_l \frac{1}{kr} P_l(\cos \vartheta) \{ A_l \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l) - i^l (2l+1) \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi) \} \quad (48.31)$$

Вираз у фігурних дужках можна переписати так:

$$\frac{1}{2i} e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} [A_l e^{i\eta_l} - i^l (2l+1)] - \frac{1}{2i} e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} [A_l e^{-i\eta_l} - i^l (2l+1)].$$

Звідси видно, що для того, щоб зник член з e^{-ikr} , треба покласти

$$A_l = (2l+1)i^l e^{i\eta_l}. \quad (48.32)$$

Хвильова функція ψ має при цих A_l вигляд

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)i^l e^{i\eta_l} R_l(r) P_l(\cos \Theta), \quad (48.33)$$

¹ Випадок кулонівського поля ми розглянемо далі

а коефіцієнт $f(\vartheta)$ у асимптотичній формі розсіяної хвилі має вигляд

$$f(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)[e^{2im} - 1] P_l(\cos \vartheta). \quad (48.34)$$

Одержанна формула визначає амплітуду розсіяної хвилі, а разом з цим і ефективний переріз через фази η_l . Оскільки інтенсивність розсіяння (ефективний переріз) виражається через $|f(\vartheta)|^2$, то зручно записати

$$|f(\vartheta)|^2 = A^2 + B^2,$$

де

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2k} \sum (2l+1)[\cos 2\eta_l - 1] P_l \\ B &= \frac{1}{2k} \sum (2l+1) \sin 2\eta_l P_l. \end{aligned} \quad (48.35)$$

Якщо проінтегрувати (48.13) по ϑ від 0 до π , то ми одержимо повний ефективний переріз розсіяння σ , який є відношенням повної імовірності розсіяння частинки в одиницю часу до густини потоку імовірності у падаючий хвилі:

$$\sigma = 2\pi \int_0^\pi |f(\vartheta)|^2 \sin \vartheta d\vartheta. \quad (48.36)$$

Підставлення в цю формулу виразу (48.34) при використанні властивостей поліномів Лежандра дає такий результат:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l. \quad (48.37)$$

Розвинений метод має назву методу парціальних хвиль (η_l – фаза l -ої парціальної хвилі) і був застосований до задачі про розсіяння електронів атомами Факсеном і Хольцмарком¹.

§ 49. Дослідження загальних формул. Кулонівське поле.

Якісний розгляд загальних формул

Для оцінки величини фаз η_l при великих l можна скористатись з того, що при цих умовах рух є квазікласичним. Фаза хвильової функції у зв'язку з цим подається виразом

$$\int_{r_0}^r \sqrt{k^2 - \frac{(l+1/2)^2}{r^2} - \frac{2mV(r)}{h^2}} dr + \frac{\pi}{4}, \quad (49.1)$$

де r_0 – корінь підкорінного виразу (див. §21). Віднімаючи звідси фазу хвильової функції вільного руху

$$\int_{r_0}^r \sqrt{k^2 - \frac{(l+1/2)^2}{r^2}} dr + \frac{\pi}{4}, \quad (49.2)$$

¹H. F a x é n, J. Holtsmark, Zs. f. Phys., 45, 307 (1927).

і покладаючи $r \rightarrow \infty$, ми одержимо η_l .

При великих l значення r_0 теж є великим, а значить, в усьому інтервалі інтегрування $V(r)$ є малим ($V(r)$ зникає на безмежності) і наблизено можна одержати

$$\eta_l = - \int_{r_0}^{\infty} \frac{mV(r)dr}{h^2 \sqrt{k^2 - \frac{(l+1/2)^2}{r^2}}}. \quad (49.3)$$

За порядком величини цей інтеграл (в разі його збіжності) дорівнює

$$\eta_l \sim \frac{mV(r_0)r_0}{kh^2}, \quad (49.4)$$

причому $r_0 \sim l/k$.

Якщо $V(r)$ обертається в нуль на безмежності, як $1/r^n$ з $n > 1$, інтеграл (49.3) буде збіжним і фази η_l скінченні (у згоді з умовою існування асимптотичної форми скінченного розв'язку (48.29)), коли ж $n \leq 1$, інтеграл розбігається і фази η_l є нескінченні. Цей висновок загальний, бо існування інтеграла (49.3) обумовлюється асимптотичною поведінкою $V(r)$ при $r \rightarrow \infty$, а на досить великих r радіальний рух квазікласичний при довільних l . З порядкової оцінки (49.4) ми бачимо, що при $n > 1$ фази $\eta_l \ll 1$ при великих l .

Отже, сума всіх членів ряду (48.37) для повного перерізу, які відповідають $l \gg 1$, за порядком величини $\sim \sum_{l \gg 1} l\eta_l^2$. Інтегральна ознака збіжності рядів каже в цьому разі, що ряд для σ буде збіжним тоді, коли збігається інтеграл $\int l\eta_l^2 dl$ або інтеграл $\int V^2(r_0)r_0^3 dr_0$. Отже, коли $V(r)$ спадає на безмежності швидше, ніж $1/r^2$, цей інтеграл збігається і повний ефективний переріз буде скінченим. У протилежному разі $-\sigma \rightarrow \infty$.

Ця розбіжність зв'язана з тим, що при повільному зменшенні потенціальній енергії з віддалю імовірність розсіяння на малі кути стає дуже великою. У зв'язку з цим треба дослідити $f(\vartheta)$ при $\vartheta \rightarrow 0$ і для випадків спадання $V(r)$ більш швидкого, ніж $1/r^2$. Покладаючи у (48.34) $\vartheta = 0$, одержимо для далеких членів суми ($l \gg 1$) за порядком $\sim \sum_{l \gg 1} l\eta_l$, так що нескінченність

$f(\vartheta)$ приводить до умови збіжності інтеграла $\int V^2(r_0)r_0^2 dr_0$. Цей інтеграл розбігається при умові, що $V(r)$ спадає, як $1/r^3$ або повільніше. Таким чином, диференціальний переріз обертається у безмежність при $\vartheta = 0$ у полях, що спадають, як $1/r^n$ при $n \ll 3$.

Розглянемо, нарешті, випадок, коли $V(r) \sim 1/r^n$ при $r \rightarrow \infty$, а $n \ll 1$. При таких умовах при $\vartheta = 0$ обертаються в безмежність і повний переріз і амплітуда розсіяння $f(\vartheta)$. Подивимось, однак, як треба обчислювати в цьому разі $f(\vartheta)$ при $\vartheta \neq 0$.

У зв'язку з тотожністю

$$\delta(1 - \cos \vartheta) = \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) P_l(\cos \vartheta),$$

яка є розкладом δ -функції за поліномами Лежандра, можна при $\vartheta \neq 0$ відкинути в загальній формулі (48.34) одиницю в квадратних дужках, так

що

$$f(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \vartheta) e^{2i\eta_l}. \quad (49.5)$$

Коли тепер праву частину помножити на $e^{-2i\eta_0}$, то ефективний переріз не зміниться, бо він визначається квадратом модуля $|f(\vartheta)|^2$, а фаза комплексної функції $|f(\vartheta)|$ зміниться на константу. Але при цьому в різниці $\eta_l - \eta_0$, у згоді з формулою (49.3), зникає розбіжний інтеграл. Таким чином, у розглядуваному випадку амплітуду розсіяння $f(\vartheta)$ можна обчислити за формулою:

$$f(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \vartheta) e^{2i(\eta_l - \eta_0)}. \quad (49.6)$$

Фази η_l та момент кількості руху розсіяної частинки

Як вже відзначалося, фази η_l треба знаходити таким чином. Треба знайти скінчений розв'язок рівняння

$$\frac{d^2G}{dr^2} + \left[k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] G = 0 \quad (49.7)$$

з асимптотичною формою (при $r \rightarrow \infty$), рівною

$$G \sim \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l),$$

і в такий спосіб визначити η_l .

Коли при великих r функція $U(r)$ експоненціально спадає до нуля, то можна оцінити η_l при досить великому l і тим самим кількість членів в ряді (48.34), яку треба враховувати при обчисленні $f(\vartheta)$. Так можна перевіряти і збіжність цього ряду. Дослідимо функцію

$$F(r) = k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}. \quad (49.8)$$

Якщо $U(r)$ не має полюса, вищого за порядком ніж r^{-1} , то $F(r) < 0$ при малих r , а при великих r , навпаки, $F(r) > 0$. Внаслідок цього $F(r)$ обертається в нуль принаймні в одній точці. Припустимо, що існує лише один корінь $F(r)$ в точці $r = r_l$. При досить малих r (коли в квадратних дужках (49.7) можна залишити лише останній член), розв'язок рівняння (49.7) веде себе як Ar^{l+1} , де A – стала, яку ми вважатимемо додатною. При малих r маємо, що $G > 0$, $\frac{dG}{dr} > 0$, а з (49.7) випливає, що й $\frac{d^2G}{dr^2} > 0$.

При зростанні r функція G не може спадати доти, доки $\frac{dG}{dr}$ не змінить свого знаку; це може статись лише при значеннях r , більших за перший корінь функції $\frac{d^2G}{dr^2}$. Оскільки G зростає і, у зв'язку з цим, додатне для всіх r до першого кореня d^2G/dr^2 , то з рівняння (49.7) випливає, що цей останній співпадає з r_l . Функція G зростає монотонно до точки $r = r_l$, аналогічний результат ми одержимо і при $A < 0$. При $r > r_l$ функція G має, взагалі кажучи, коливний характер¹.

¹Легко показати, що корінь r_l дорівнює віддалі, на яку частинка із заданим моментом кількості руху (відносно центра) наближається до силового центра за класичною теорією

Покажемо тепер, що коли $V(r_l)$ є малим при значеннях l , більших за якесь певне значення, то η_l при цих l теж дуже мале (в цьому разі r_l може визначатись з умови $k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} = 0$). Нехай $g_l(r)$ є розв'язком рівняння

$$\frac{d^2 g}{dr^2} + \left\{ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} g = 0, \quad (49.9)$$

скінченим у початку координат, з асимптотикою при великих r , вигляду:

$$g_l \sim \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi).$$

Функція $g_l(r)$ є рівною

$$g_l = \left(\frac{\pi}{2kr} \right)^{1/2} J_{l+1/2}(kr)$$

(див. рівняння (48.18) та зноску на стор. 429).

При $r < r_l$ функція $g_l(r)$ зменшується разом зі зменшенням r експоненціально.

Розв'яжемо тепер рівняння (49.7) методом збурень, а саме: покладемо

$$G_l = g_l + \Phi \quad (49.10)$$

і будемо нехтувати добутком ΦU як малою величиною другого порядку.

З рівняння (49.7) одержуємо

$$\frac{d^2 \Phi}{dr^2} + \left\{ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \Phi = U(r)g_l(r). \quad (49.11)$$

Нехай

$$\Phi = g_l(r)\zeta(r), \quad (49.12)$$

тоді для $\zeta(r)$ маємо, після підстановки,

$$g_l(r) \frac{d^2 \zeta}{dr^2} + \frac{dg_l(r)}{dr} \cdot 2 \frac{d\zeta}{dr} = U(r)g_l(r). \quad (49.13)$$

Помножаючи це рівняння на $g_l(r)$ та інтегруючи, одержимо

$$g_l^2 \frac{d\zeta}{dr} = \int_0^r U(r)[g_l(r)]^2 dr. \quad (49.14)$$

Оскільки при $r = 0$ $\frac{d\zeta}{dr}$ повинно бути скінченим, а $g_l(r)$ при малих r веде себе, як r^{l+1} , то нижня границя в інтегралі має бути рівною нулеві. Отже,

$$\frac{d\zeta}{dr} = [g_l(r)]^{-2} \int_0^r U(r)[g_l(r)]^2 dr. \quad (49.15)$$

При великих r маємо

$$\frac{d\zeta}{dr} \sim \csc^2 \left(kr - \frac{1}{2}l\pi \right) \int_0^\infty U(r)[g_l(r)]^2 dr. \quad (49.16)$$

Оскільки ми припустили, що при розглядуваних значеннях l функція $U(r)$ мала, якщо $r > r_l$, а з другого боку ми знаємо, що g_l мале, якщо $r < r_l$, то чисельне значення інтеграла в правому боці (49.16) повинно бути малим.

Інтегрування обох частин рівняння (49.16) дає

$$\zeta \sim \left[\operatorname{ctg} \left(kr - \frac{1}{2}\pi l \right) + \text{const} \right] \cdot \frac{1}{k} \int_0^\infty U(r)[g_l(r)]^2 dr, \quad (49.17)$$

звідки випливає, що

$$\begin{aligned} G_l &\sim \sin(kr - \frac{1}{2}\pi l) + [\cos(kr - \frac{1}{2}\pi l) + \\ &+ \text{const} \cdot \sin(kr - \frac{1}{2}\pi l)] \frac{1}{k} \int_0^\infty U(r)[g_l(r)]^2 dr. \end{aligned} \quad (49.18)$$

Нехтуючи членами другого порядку відносно малої величини

$\eta_l = -\frac{1}{k} \int_0^\infty U(r)[g_l(r)]^2 dr$, одержимо остаточно:

$$\begin{aligned} G_l &\sim \text{const} \cdot \sin(kr - \frac{1}{2}\pi l + \eta_l), \\ \eta_l &= -\frac{1}{2}\pi \frac{2m}{h^2} \int_0^\infty V(r)[J_{l+\frac{1}{2}}(kr)]^2 rdr. \end{aligned} \quad (49.19)$$

Це співвідношення є вірним, коли його права частина мала, і свідчить про те, що при розглядуваних умовах η_l мале. Оскільки (49.19) має місце при великих значеннях l , то цією формулою можна користуватись для дослідження збіжності загального ряду (48.34). Цей ряд збігається, коли збігається ряд

$$\sum \eta_l P_l(\cos \vartheta)(2l+1). \quad (49.20)$$

Якщо $n_l \ll 1$ для довільних l , то формулою (49.19) можна користуватись завжди.

Отже, наш метод парціальних перерізів, в якому

$$\sigma = \sum_l \eta_l, \quad (49.21)$$

де парціальний переріз σ_l відповідає частинкам з моментом кількості руху $\sqrt{\hbar^2 l(l+1)}$, вказує, що при

$$V(r) \ll \frac{n(n+1)}{r^2} \frac{\hbar^2}{2m} \quad (49.22)$$

$$kr \sim \sqrt{n(n+1)}, k = mv/h$$

і можна нехтувати всіма фазами η_l , для яких $l > n$.

Ефективний переріз розсіяння є функцією від швидкості частинок, що розсіюються. Визначення залежності η_l від k при малих значеннях k дозволяє встановити границю, до якої прямує переріз розсіяння при малих швидкостях. Загальний аналіз розсіяння повільних частинок¹ приводить до таких результатів. Якщо $1/k$ є великим у порівнянні з віддаллю r_0 , на який $V(r)$ стає малим, та коли $V(r)$ спадає на великих віддаллях швидше, ніж $1/r^3$, то закон залежності фаз від k може бути якісно записаний так:

$$\begin{aligned}\eta_l &\sim k^{2l+1}, \text{ коли } n - 3 > 2l, \\ \eta_l &\sim k^{n-2}, \text{ коли } n - 3 < 2l,\end{aligned}\quad (49.23)$$

де n — показник степеня у законі спадання $V(r) \sim 1/r^n$ на великих r . Зокрема η_0 при $n > 3$ є пропорційним до k . На підставі цього при малих швидкостях залежність перерізу від швидкості визначатиметься залежністю η_0 від k :

$$f(\vartheta) \simeq \frac{1}{2ik} (e^{2i\eta_0} - 1) \simeq \frac{\eta_0}{k} = \beta, \quad (49.24)$$

бо $\eta_0 = \beta k$, де β — константа, не залежна від швидкості, і для повного ефективного перерізу ми одержимо

$$\sigma = 4\pi\beta^2. \quad (49.25)$$

Отже, при малих швидкостях розсіяння ізотропне, а ефективний переріз не залежить від швидкості.

Розсіяння частинок кулонівським полем

Як ми зазначили, розвинений метод парціальних хвиль є придатним для обчислення амплітуди розсіяння лише тоді, коли $V(r)$ при зростанні r прямує до нуля швидше, ніж r^{-1} . Таким чином, розсіяння у кулонівському полі з точки зору цього методу є особливим випадком. Це пов'язане, насамперед, з тим, що асимптотична форма скінченного розв'язку рівняння для радіальних функцій в цьому разі містить логарифмічний член під знаком сінуса (див. §14 (14.48)). Було показано, однак, що хвильова функція, що описує розсіяння, має вигляд (48.33) і для цього випадку² і має асимптотичну форму

$$\psi \sim J + Sf(\vartheta), \quad (49.26)$$

де J характеризує падаочу хвиллю, а S — розсіяну, причому

$$|f(\vartheta)| = \left(\frac{ZZ'e^2}{2mv^2} \right) \csc^2 \frac{\vartheta}{2}, \quad (49.27)$$

¹Загальний аналіз розсіяння повільних частинок у стислій, але коректній формі дано у книзі Л. Ландау, Е. Лифшица, loc. cit., §108. Дослідження залежності η_0 та σ_0 , а також фаз та парціальних перерізів вищих порядків від швидкості для конкретних прикладів розсіяння потенціальною ямою, бар'єром і т. д. докладно подане в книзі Н. Мотт та Г. Месси, Теория атомных столкновений, ИЛ, М. (1951), (див. гл. II, §3). Див. також Л. Шифф, Квантовая механика, §19.

²W. Gordon, Zs. f. Phys., 48, 180 (1928).

де $Z'e$ – заряд частинки, що розсіюється, а Ze – заряд центра так, що $V(r) = \frac{ZZ'e^2}{r}$. Ми підемо іншим шляхом, не використовуючи розкладів типу (48.33), а розв'язуючи безпосередньо хвильове рівняння. Розглянемо для конкретності розсіяння α -частинок на атомі тяжкого елемента. В цьому разі головну роль відіграє кулонівське відштовхування між α -частинкою та ядром. Тому потенціальну енергію можна записати так:

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

Хвильове рівняння для нашої задачі має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + \frac{2Ze^2}{r}\psi - i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0. \quad (49.28)$$

Нехай α -частинка має певну енергію $E = p^2/2m$, де p – кількість руху частинки на безмежності, і момент кількості руху частинки навколо осі z дорівнює нулеві, так що хвильова функція не зелажить від азімута φ . (Нехай хвиля падає з боку від'ємних z).

Оскільки енергія частинки має певне значення, ми можемо покласти

$$\psi = \psi^0 e^{-\frac{i}{\hbar}Et},$$

де ψ^0 задовольняє рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi^0 + \frac{2Ze^2}{r}\psi^0 = E\psi^0.$$

Для спрощення коефіцієнтів запровадимо нову одиницю довжини

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{2Ze^2m} \quad (49.29)$$

і покладемо

$$E = \varepsilon \cdot \frac{2Ze^2}{r_0}, \quad x' = \frac{x}{r_0}, \quad y' = \frac{y}{r_0}, \quad z' = \frac{z}{r_0}, \quad r' = \frac{r}{r_0}. \quad (49.30)$$

Тоді рівняння набуває вигляду

$$-\frac{1}{2}\Delta'\psi^0 + \frac{1}{r'}\psi^0 = \varepsilon\psi^0, \quad (49.31)$$

а гранична умова про те, що при від'ємних z та великих r хвильова функція повинна являти плоску хвиллю, запишеться в нових змінних так:

$$\psi^0 \sim e^{i\sqrt{2\varepsilon} \cdot z'} \text{ при } -\infty < z' < 0, \quad r' \rightarrow \infty. \quad (49.32)$$

У зв'язку з особливою роллю осі z , введемо параболічні координати

$$u = r' + z', \quad v = r' - z'. \quad (49.33)$$

Ми можемо використати обчислення, пророблені у §15, і взяти звідти рівняння (15.8) з певними змінами. У зв'язку з тим, що кулонівська енергія має

в розглядуваному випадку обернений знак (α -частинка в полі ядра), треба $+1$ замінити на -1 , далі треба покласти у (15.8) $g = 0$ і врахувати, що ψ^0 не залежить від кута φ . Проробивши ці зміни, одержимо

$$\frac{\partial}{\partial u} \left(u \frac{\partial \psi^0}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(v \frac{\partial \psi^0}{\partial v} \right) + [-1 + \frac{1}{2}\varepsilon(u+v)]\psi^0 = 0. \quad (49.34)$$

Гранична умова в параболічних координатах запишеться так:

$$\psi^0 \sim e^{i\sqrt{2\varepsilon}\frac{u-v}{2}} \quad (49.35)$$

при $v \rightarrow \infty$ та всіх значеннях u . Цій умові можна задоволінити лише тоді, коли

$$\psi^0 \sim e^{i\sqrt{\frac{\varepsilon}{2}}u} \cdot \chi, \quad (49.36)$$

де χ не залежить від u і задовольняє граничній умові

$$\chi \sim e^{-i\sqrt{\frac{\varepsilon}{2}}v} \text{ при } v \rightarrow \infty. \quad (49.37)$$

Підстановка (49.36) в рівняння (49.34) показує, що (49.36) дійсно визначає розв'язок, коли χ задовольняє рівнянню

$$\frac{d}{dv} \left(v \frac{\partial \chi}{\partial v} \right) + \left(i\sqrt{\frac{\varepsilon}{2}} - 1 + \frac{1}{2}\varepsilon v \right) \chi = 0. \quad (49.38)$$

Оскільки $\varepsilon > 0$, ми можемо покласти тут $v\sqrt{2\varepsilon} = v_1$. Тоді

$$\frac{d}{dv_1} \left(v_1 \frac{\partial \chi}{\partial v_1} \right) + \left(\frac{i}{2} - \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} + \frac{1}{4}v_1 \right) \chi = 0. \quad (49.39)$$

Це рівняння збігається з рівнянням, дослідженим нами у §14, а саме: з рівнянням вигляду

$$\frac{d}{dx_1} \left(x_1 \frac{dy}{dx_1} \right) + \left(\frac{x_1}{4} + \lambda_1 - \frac{s^2}{4x_1} \right) y = 0,$$

при

$$\lambda_1 = \frac{i}{2} - \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}}, \quad s = 0, \quad x_1 = v_1.$$

Позначимо для зручності:

$$\frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} = b, \quad \lambda_1 = \frac{i}{2} - b$$

і на підставі результатів §14 запишемо розв'язок рівняння (49.39), скінченний при $v_1 \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \chi &= ce^{-\frac{iv_1}{2}} F(-ib, 1; iv_1) = \\ &= ce^{-\frac{iv_1}{2}} \left\{ 1 + \frac{(-ib)}{1^2} \cdot iv_1 + \frac{(-ib)(-ib+1)}{(1 \cdot 2)^2} (iv_1)^2 + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (49.40)$$

Сталу c треба визначити з граничної умови для χ :

$$\chi \sim e^{-i\frac{v_1}{2}} \text{ при } v_1 \rightarrow \infty. \quad (49.41)$$

Для цього треба скористатись асимптотичним виразом для ряду F , одержаним нами у §14 (14.46). Для наших значень параметрів ми одержимо

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{ce^{\frac{\pi}{2}b}}{\Gamma(1+ib)} e^{-i(\frac{v_1}{2}-b \ln v_1)} F^* \left(-ib, -ib; \frac{i}{v_1} \right) - \\ &- \frac{cbe^{\frac{\pi}{2}b}}{\Gamma(1-ib)} \cdot \frac{1}{v_1} e^{i(\frac{v_1}{2}-b \ln v_1)} F^* \left(1+ib, 1+ib, -\frac{i}{v_1} \right), \end{aligned} \quad (49.42)$$

де F^* – формальні ряди, побудовані за правилом (14.45). Ми побачимо, що гранична умова (49.41) буде наближено виконуватись, коли покласти

$$c = e^{-\frac{\pi}{2}b} \Gamma(1+ib). \quad (49.43)$$

Повернемось тепер до змінних r' та z' і запишемо функцію ψ^0 . Для малих $v = r' - z'$ одержимо

$$\begin{aligned} \psi^0 &= e^{-\frac{\pi}{2}b} \Gamma(1+ib) e^{i\frac{z'}{b}} \left\{ 1 + \frac{(-ib)}{1^2} \cdot i \cdot \frac{r' - z'}{b} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{(-ib)(-ib+1)}{(1 \cdot 2)^2} \left[\frac{i}{b}(r' - z') \right]^2 + \dots \right\}, \end{aligned} \quad (49.44)$$

а для великих $v = r' - z'$

$$\begin{aligned} \psi^0 &= e^{i\frac{z'}{b}} e^{ib \ln(\frac{r'-z'}{b})} \left\{ 1 + \frac{(-ib)^2}{1} \cdot \frac{ib}{r' - z'} + \dots \right\} - \\ &- \frac{\Gamma(1+ib)}{\Gamma(1-ib)} \frac{b^2}{r' - z'} e^{i\frac{r'}{b}} e^{-ib \ln(\frac{r'-z'}{b})} \{ 1 + \dots \}. \end{aligned} \quad (49.45)$$

Остання формула дає повний розв’язок задачі. На великих віддаллях від силового центра та не дуже близько до осі z перший доданок наближено дорівнює

$$\psi_1^0 = e^{i\frac{z'}{b} + ib \ln(\frac{r'-z'}{b})} \quad (49.46)$$

і описує невідхилену плоску хвиллю. Другий доданок репрезентує розсіяну сферичну хвиллю

$$\psi_2^0 = -b^2 \frac{\Gamma(1+ib)}{\Gamma(1-ib)} \frac{e^{i\frac{r'}{b}}}{r' - z'} e^{-ib \ln(\frac{r'-z'}{b})}. \quad (49.47)$$

Запроваджуючи кут розсіяння ϑ так, що $z' = r' \cos \vartheta$, ми можемо ψ_2^0 записати у відомій формі

$$\psi_2^0 = f(\vartheta) S, \quad (49.48)$$

де

$$S = r^{-1} e^{(ir/r_0 b - ib \ln r/r_0 b)} \quad (49.49)$$

$$f(\vartheta) = b^2 r_0 \frac{\exp\{-ib \ln(1 - \cos \vartheta) + i\pi + 2i\eta_0\}}{2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \quad (49.50)$$

$$e^{2i\eta_0} = \Gamma(1 + ib)/\Gamma(1 - ib).$$

Звідси інтенсивність розсіяння (диференціальний ефективний переріз)

$$\sigma(\vartheta) = |f(\vartheta)|^2 = \left(\frac{b^2 r_0}{2} \right)^2 \csc^4 \frac{\vartheta}{2} = \frac{1}{4} \left(\frac{2Ze^2}{2E} \right)^2 \csc^4 \frac{\vartheta}{2},$$

або, поклавши $E = \frac{1}{2}mv^2$, одержимо в більш загальному записі

$$\sigma(\vartheta) = \left(\frac{Z' Ze^2}{2mv^2} \right)^2 \csc^4 \frac{\vartheta}{2}, \quad (49.51)$$

де для розглянутого нами випадку розсіяння α -частинок $Z' = 2$, а для електронів, наприклад, треба покласти $Z' = -1$.

Одержанна нами формула (49.51) має назву формул Резерфорда, яким вона вперше була виведена на основі класичної механіки. Таким чином, класична і квантова нерелятивістські механіки приводять у випадку кулонівського поля до однакових результатів¹. Формула Резерфорда експериментально підтверджена дослідами по розсіянню α -частинок на тяжких ядрах.

Відмітимо, що амплітуда розсіяння обертається у безмежність в нулях функції $\Gamma(1 - ib)$, тобто в точках, де аргумент Г-функції дорівнює цілу мінус одній числу або нулеві. Відповідні значення енергіїй дорівнюють, як легко побачити, рівням енергії дискретного спектра в кулонівському полі. Цей факт ілюструє загальний зв'язок між законом розсіяння частинок (з додатною енергією) у даному полі і дискретним спектром власних значень енергії у тому ж полі².

§ 50. Деякі спеціальні питання.

Потенціальна енергія як збурення. Борнівське наближення ³

Ефективний переріз розсіяння вираховується в більш компактному і простому вигляді, ніж одержані раніше точні формули, якщо поле силового центра можна розглядати як мале збурення.

Задача теорії збурень, до якої зводиться вважаючи разі проблема, є осо-
бливим випадком теорії збурень у непереривному спектрі. Не обмежуючись спочатку питанням розсіяння, розглянемо взагалі сформульований випадок теорії збурень⁴.

¹ При зіткненнях тотожних частинок можуть бути відхилення від класичних результатів (див. далі).

² Див. наприклад Л. Ландау, Е. Лифшиц, loc. cit., §107.

³ М. Вогн, Zs. f. Phys., 38, 803 (1926)

⁴ У попередньому розділі в зонній теорії кристалів був розглянутий такий випадок для квазінепереривного спектра (теорія Пайерлса)

Незбуреним рівнянням Шредінгера буде рівняння для вільної частинки:

$$\Delta\psi^0 + k^2\psi^0 = 0, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{p}{\hbar}. \quad (50.1)$$

Рівняння для поправки до хвильової функції першого наближення має в свою чергу вигляд

$$\Delta\psi^1 + k^2\psi^1 = \frac{2mV}{\hbar^2}\psi^0. \quad (50.2)$$

Будемо розв'язувати це рівняння безпосередньо, не використовуючи загальних формул теорії збурень у непереривному спектрі. Розглянемо рівняння вигляду

$$(L - \lambda_0)\psi = F(\vec{r}), \quad (50.3)$$

де L – самоспряженій оператор з власними значеннями λ , а $F(\vec{r})$ – відома функція точки. Якщо $\{\psi\}$ – система власних функцій оператора L , то задовільняються рівняння

$$L\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda, \quad (50.4)$$

а умови ортонормованості виглядають так:

$$\int \bar{\psi}_\lambda(\vec{r})\psi_\lambda(\vec{r})d\tau = \delta(\lambda - \lambda'); \quad \int \bar{\psi}_\lambda(\vec{r})\psi_\lambda(\vec{r}')d\lambda = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (50.5)$$

Ми вважаємо спектр власних значень λ непереривним.

Будемо шукати розв'язок (50.3) у вигляді розкладу за системою $\{\psi_\lambda\}$ ¹:

$$\psi = \int c(\lambda)\psi_\lambda(\vec{r})d\lambda \quad (50.6)$$

і підставляючи його у рівняння (50.3), одержимо

$$\int c(\lambda)(\lambda - \lambda_0)\psi_\lambda(\vec{r})d\lambda = F(\vec{r}). \quad (50.7)$$

Помножаючи тепер на $\bar{\psi}_{\lambda'}(\vec{r})$ обидві частини одержаного рівняння та інтегруючи по простору, одержимо

$$c(\lambda') = \frac{\int \bar{\psi}_{\lambda'}(\vec{r})F(\vec{r})d\tau}{\lambda' - \lambda_0}. \quad (50.8)$$

Таким чином, розв'язок рівняння (50.3) можна записати у формі

$$\psi(\vec{r}) = \int G_{\lambda_0}(\vec{r}, \vec{r}')F(\vec{r}')d\tau', \quad (50.9)$$

де величина

$$G_{\lambda_0}(\vec{r}, \vec{r}') = \int \frac{\psi_\lambda(\vec{r})\psi_\lambda(\vec{r}')}{\lambda - \lambda_0}d\lambda \quad (50.10)$$

¹Див. подібний розгляд неоднорідних рівнянь для дискретного спектра у §10. Там λ_0 вважалося одним з власних значень оператора.

називається функцією Гріна для оператора L та числа λ_0 ¹.

Якщо оператор L є гамільтоніаном вільної частинки, як у рівнянні (50.2), то функцію Гріна легко обчислити. Власна функція оператора $-\Delta$, що відповідає власному значенню k'^2 (див. (50.2)), відповідно нормована, відома:

$$\psi_{k'}^0(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{ik'\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad |k'| = k', \quad (50.11)$$

а тому

$$G_k(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int \frac{e^{ik'(\vec{r}-\vec{r}')}}{k'^2 - k^2} dk'. \quad (50.12)$$

Переходячи в просторі \vec{k}' до сферичних координат і обираючи полярну вісь у напрямі вектора $\vec{\varrho} = \vec{r} - \vec{r}'$, одержимо

$$G_k(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^{ik'\rho \cos \vartheta}}{k'^2 - k^2} k'^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \frac{1}{(2\pi^2 \rho)} \int_0^\infty \frac{\sin k'\rho}{k'^2 - k^2} k' dk',$$

або, позначаючи $k'\rho = \chi$,

$$G_k(\vec{r}, \vec{r}') = (4\pi^2 \rho)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi \sin \chi}{\chi^2 - \sigma^2} d\chi, \quad (50.13)$$

де $\sigma = k\rho = k|\vec{r} - \vec{r}'| > 0$.

При $\chi = \pm\sigma$ підінтегральний вираз має сінгулярність, відповідно до сінгулярності при $\lambda = \lambda_0$, у загальній формулі (50.10). Оскільки загальний розв'язок буде стискається як сума знайденого частинного розв'язку неоднорідного рівняння та загального розв'язку відповідного однорідного рівняння, саме рівняння (50.3) не дозволяє визначити характер коефіцієнтів $c(\lambda)$ при $\lambda = \lambda_0$. Якщо саме добавку треба обрати, можна визначити лише за допомогою граничних умов. Якщо, згідно з нашою задачею розсіяння, обрати розв'язок незбуреного рівняння у вигляді e^{ikz} так, що в першому наближенні

$$\psi = \psi^0 + \psi^1 = e^{ikz} + \psi^1, \quad (50.14)$$

де ψ^1 визначається формулою (50.9), то накладаючи граничну умову

$$\psi \rightarrow e^{ikz} + r^{-1} f(\vartheta, \varphi) e^{ikr}, \quad r \rightarrow \infty, \quad (50.15)$$

ми зможемо визначити внесок безмежно малого оточення точок $\chi = \pm\sigma$ в інтеграл (50.13). Порівняння останніх двох формул показує, що нам треба брати лише такі розв'язки $\psi^1(\vec{r})$, які мають асимптотичний вигляд: $r^{-1} f(\vartheta, \varphi) e^{ikr}$.

З формули (50.9) випливає, що інтеграл (50.13) треба обчислити так, щоб він при великих σ поводив себе як $e^{i\sigma}$. Наявність членів типу $e^{-i\sigma}$ в G відповідає присутності в ψ^1 падаючої хвилі, що суперечить граничним умовам на безмежності. Обчислення інтеграла (50.13) зручно провести,

¹Див. А. Соколов, Д. Иваненко, Классическая теория поля, ГИТГЛ, М.-Л. (1949), §7; Ф. М. Морс и Г. Фешбах, Методы теоретической физики, ч. I, ИЛ (1960), гл. 7.

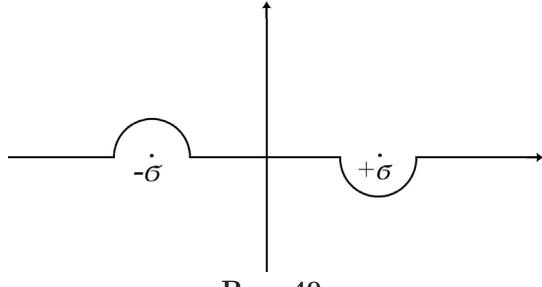


Рис. 40.

розглядаючи його як контурний інтеграл у комплексній площині χ . Нехай контур інтегрування обраний так, як це показано на рис. 40.

Запишемо далі:

$$\int \frac{\chi \sin \chi}{\chi^2 - \sigma^2} d\chi = \frac{1}{2i} \int \frac{\chi e^{i\chi}}{(\chi - \sigma)(\chi + \sigma)} d\chi - \frac{1}{2i} \int \frac{\chi e^{-i\chi}}{(\chi - \sigma)(\chi + \sigma)} d\chi. \quad (50.16)$$

Перший доданок можна обчислити, замкнувши контур безмежним півколою у верхній півплощині, бо на цьому півколі експоненціальний множник прямує до нуля i , відповідно, додана частина інтеграла обертається в нуль. Таким чином, перший доданок у (50.16) дорівнює остачі відносно полюса ($\chi = \sigma$), що лежить всередині контура, помноженому на $2\pi i$.

Другий доданок обчислюється так само, тільки півколо треба брати у нижній півплощині. Для першого доданку одержуємо значення $i\pi e^{i\sigma}$, а для другого — $-i\pi e^{i\sigma}$ (див. рис. 41). Таким чином, весь інтеграл дорівнює $\pi e^{i\sigma}$. При будь-якому іншому виборі контура інтегрування обов'язково з'явились би члени типу $e^{-i\sigma}$. Підставляючи знайдене значення інтеграла у (50.13), одержуємо

$$G_k(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (50.17)$$

і для наближеного розв'язку збуреного рівняння маємо¹

$$\psi(\vec{r}) = e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{ikz'} U(\vec{r}') d\tau', \quad (50.18)$$

де $U(r) = \frac{2m}{h^2} V(r)$,

Припустимо, що функція $U(\vec{r}')$ досить швидко спадає на великих віддалях, так що існує асимптотична область, де $|\vec{r}'|$ більше за значення $|\vec{r}'|$, які дають суттєвий внесок в інтеграл у (50.18). Тоді, оскільки (див. рис. 42)

$$|\vec{r}' - \vec{r}|^2 = r^2 + r'^2 - 2(\vec{n} \cdot \vec{r}') r,$$

¹Зауважимо, що з нашого розгляду випливає, що загальний точний розв'язок рівняння $\Delta\psi + [k^2 - U(r)]\psi = 0$ повинен задовольняти інтегральне рівняння

$$\psi = \psi^0 - \frac{1}{4\pi} \int \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} U(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\tau'$$

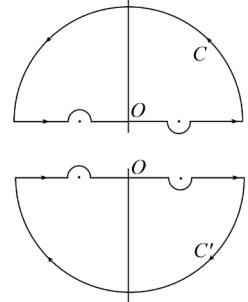


Рис. 41.

маємо при $r \gg r'$:

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = r - \vec{n}\vec{r}' + O\left(\frac{r'}{r}\right)$$

$$|\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} = \frac{1}{r} + \frac{\vec{n}\vec{r}'}{r^2},$$

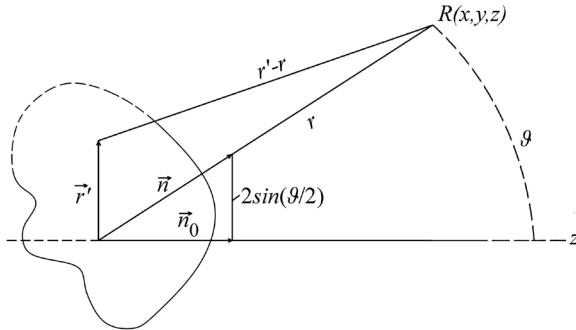


Рис. 42.

і асимптотична формула набуває вигляду:

$$\psi(\vec{r}) \sim e^{ikz} - (4\pi r)^{-1} e^{ikr} \int U(\vec{r}') e^{ik(\vec{z}' - \vec{n}\vec{r}')} d\tau'$$

або

$$\psi(\vec{r}) \sim e^{ikz} - (4\pi r)^{-1} e^{ikr} \int U(\vec{r}') e^{ik(\vec{n}_0 - \vec{n})\vec{r}'} d\tau', \quad (50.19)$$

де \vec{n}_0 — одиничний вектор падаючої хвилі, спрямований вздовж осі z , а \vec{n} — одиничний вектор напрямку вектора \vec{r} . Порівнюючи одержаний вираз з (50.15), бачимо, що

$$f(\vartheta, \varphi) = -(4\pi)^{-1} \int U(\vec{r}') e^{i\vec{k}(\vec{n}_0 - \vec{n})\vec{r}'} d\tau'. \quad (50.20)$$

Запровадимо вектор $\vec{K} = k(\vec{n}_0 - \vec{n}) = \vec{k}_0 - \vec{k}$, $|\vec{K}| = K = k|\vec{n}_0 - \vec{n}| = 2k \sin \frac{\vartheta}{2} = \frac{4\pi \sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$.

Тоді

$$f(\vartheta, \varphi) = -(4\pi)^{-1} \int U(\vec{r}') e^{i\vec{K}\vec{r}'} d\tau'. \quad (50.21)$$

Вектор $i\vec{K}$ репрезентує імпульс, який передається силовому центру за час зіткнення¹.

Якщо функція $U(\vec{r})$ сферично симетрична $U(\vec{r}) = U(r)$, то у формулі (50.21) можна провести інтегрування по кутах, що визначають напрямок

¹Ті самі результати можна одержати, застосовуючи безпосередньо відомі нам формулі теорії збурень у непереривному спектрі. З імовірності переходу $dW_{\nu_0} \nu = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\nu_0} \nu|^2 \delta(E_\nu - E_{\nu_0}) d\nu$, де V потенціальна енергія, для випадку переходу частинки (падаючої) зі стану з заданим імпульсом \vec{p} у стан з імпульсом \vec{p}' , одержують всі формулі борнівського наближення. Див. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, §110. Л. Шифф, Квантовая механика, §29.

вектора \vec{r}' . Обираючи при цьому інтегруванні полярну вісь у напрямку вектора \vec{K} , ми легко одержимо

$$f(\vartheta) = -\frac{2m}{h^2} \int_0^\infty \frac{\sin Kr}{Kr} V(r) r^2 dr, \quad (50.22)$$

де ми замість r' написала r .

Зауважимо, що як і слід було чекати для сферично симетричного поля, амплітуда розсіяння не залежить від азімута φ і, що найбільш цікаве, імпульс частинки і кут розсіяння входять через K , тобто лише у комбінації $p \sin \frac{\vartheta}{2}$. Якщо $V(r)$ описує поле атома та йде мова про розсіяння електронів, то буває зручним перетворити вирази так, щоб у них фігурувала густина заряду в атомі — $e\rho(\vec{r})$. Потенціальну енергію взаємодії електрона з атомом можна записати у формі

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'. \quad (50.23)$$

Підстановка у (50.21) дає

$$f(\vartheta) = \frac{2m}{h^2} \frac{Ze^2}{4\pi} \int \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{r} d\tau - \frac{2m}{h^2} \frac{e^2}{4\pi} \int e^{i\vec{k}\vec{r}} d\tau \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'. \quad (50.24)$$

Перший інтеграл легко обчислити користуючись рівнянням Пуассона. Дійсно, інтеграл

$$\varphi(\vec{r}') = \int \frac{e^{i\vec{K}\vec{r}'}}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\tau \quad (50.25)$$

можна розглядати як потенціал, створений у точці \vec{r}' зарядами, розподіленими у просторі з густиною $\rho(\vec{r}') = e^{i\vec{K}\vec{r}'}$, тобто маємо

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) = -4\pi e^{i\vec{K}\vec{r}}, \quad (50.26)$$

звідки зразу знаходимо розв'язок:

$$\varphi(\vec{r}') = \frac{4\pi e^{i\vec{K}\vec{r}'}}{|\vec{K}|^2}, \quad |\vec{K}|^2 = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2. \quad (50.27)$$

На підставі цього перший інтеграл у (50.24) обчислюється зразу, він дорівнює $4\pi/|\vec{K}|^2$, а другий інтеграл легко вирахувати за допомогою (50.27)

Можна використати і відомий розв'язок рівняння для потенціалів (рівняння Да-ламбера) — так звані запізнені потенціали у випадку чистої осциляції, тобто

$$\Delta\varphi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = -4\pi\rho$$

при $\rho = \rho_0 e^{2\pi i\nu t}$, $\varphi = \varphi_0 e^{2\pi i\nu t}$, $\frac{2\pi\nu}{v} = \frac{\omega}{v} = k$,

Див. наприклад, Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, §77.

та інтегрування в сферичних координатах з полярною віссю рівнобіжною до \vec{K} . В результаті одержуємо

$$f(\vartheta) = \frac{2m}{\hbar^2} e^2 \frac{Z - F(\vartheta)}{K^2}, \quad (50.28)$$

де

$$F(\vartheta) = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin Kr}{Kr} r^2 dr. \quad (50.29)$$

Маючи на увазі, що $K^2 = 4k^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{4m^2 v^2}{\hbar^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$, одержуємо остаточно

$$f(\vartheta) = \frac{e^2}{2mv^2} [Z - F(\vartheta)] \csc^2 \frac{\vartheta}{2}. \quad (50.30)$$

Величина F називається звичайно атомним фактором. Функція F визначає кутовий розподіл розсіяння електронів і протабульована в певному інтервалі значень K для всіх елементів. Цей самий атомний фактор визначає і розсіяння рентгенівських променів атомами.

Умови придатності борнівського наближення

Для визначення умов можливості застосування борнівського наближення ми повинні визначити умови придатності теорії збурень, коли вся потенціальна енергія розглядається як збурення. Такою умовою є нерівність $\psi^1 \ll \psi^0$ (див. (50.2)). Нехай розміри області простору, де поле помітно відмінне від нуля, є порядку величини a . Розглянемо частинки з так малою енергією, що $ak \leq 1$. При таких умовах у виразі для ψ^1

$$\psi^1 = -\frac{1}{4\pi} \int |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^0 U(\vec{r}') d\tau' \quad (50.31)$$

множник $e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|}$ не має значення при оцінці порядку величини, і весь інтеграл за порядком буде дорівнювати $\psi^0 |U| a^2$, так що

$$\psi^1 \sim \frac{m}{\hbar^2} |V| a^2 \psi^0.$$

Умова придатності методу матиме вигляд

$$|V| \ll \frac{\hbar^2}{ma^2}, \text{ при } ka \lesssim 1. \quad (50.32)$$

Права частина цієї нерівності є ні чим іншим, як порядком величини кінетичної енергії, якою володіла би частинка, що вміщена в об'ємі з лінійними розмірами $\sim a^1$. У неглибокій тривимірній потенціальній ямі, для якої виконується умова (50.32), не існує від'ємних рівнів енергії. Дійсно, при $E = 0$ незбурена хвильова функція $\psi^0 = \text{const}$. Оскільки $\psi^1 \ll \psi^0$, то хвильова функція руху в ямі $\psi = \psi^1 + \psi^0$ не має вузлів; звідси випливає, що ця функція відноситься до нормальногого стану, так що $E = 0$ залишається

¹За нерівностями Гейзенберга імпульс такої частинки має порядок $\sim \hbar/a$.

найменшим можливим значенням енергії частинки¹. У випадку великих енергій, коли $ka \gg 1$, множник e^{ikz} суттєво зменшує величину інтеграла. Проведемо оцінку в цьому разі. Розглянемо розв'язок незбуреного рівняння $\psi^0 = e^{ikz}$ і розв'язок рівняння

$$\Delta\psi^1 + k^2\psi^1 = \frac{2m}{\hbar^2}Ve^{ikz}$$

шукатемо у вигляді $\psi^1 = e^{ikz} \cdot f$. Оскільки k вважається досить великим, можна зберегти при підстановці обраної форми розв'язку у рівняння лише ті члени у $\Delta\psi^1$, де хоч один раз диференціюється множник e^{ikz} . Для f тоді одержимо рівняння

$$2ik \frac{\partial f}{\partial z} = \frac{2mV}{\hbar^2}.$$

Звідси

$$\psi^1 = e^{ikz}f = -\frac{im}{\hbar^2 k}e^{ikz} \int V dz.$$

Отже, за порядком величини $|\psi^1| \sim \frac{m|V|a}{\hbar^2 k}$ і умова можливості застосування методу буде такою:

$$|V| \ll \frac{\hbar^2}{ma^2}ka = \frac{\hbar v}{a}, \text{ при } ka \gg 1. \quad (50.33)$$

Ця умова більш слабка ніж умова (50.32). Тому коли можна розглядати поле як збурення при малих енергіях частинок, то це можливе і при великих енергіях, але обернено, взагалі кажучи, невірне. З умови (50.33) видно, що борнівське наближення у всякому разі цінне для досить швидких частинок. (Якщо, наприклад, «яма» настільки глибока, що може захопити частинку, то борнівським наближенням можна користуватись лише при великих енергіях). Коли ж виконується умова (50.32) (мілка «яма»), то воно придатне при всіх швидкостях.

В зв'язку з тим, що борнівське наближення придатне в основному для частинок великих енергій, воно доповнює метод парціальних хвиль, практично найбільш корисний для малих енергій. Зауважимо ще таке. Вираз для $f(\vartheta)$ (50.22) і вираз для η_l (49.19) були одержані нами у припущенні, що $V(r)$ є малим збуренням, у зв'язку з цим можна чекати, що підстановка (49.19) у точний вираз для $f(\vartheta)$ (48.34) приведе до формули Борна (50.22). В тому, що це дійсно так, можна переконатися за допомогою співвідношення

$$\frac{\sin Kr}{Kr} = \sum_l (2l+1)P_l(\cos \vartheta)[f_l(r)]^2$$

при одночасній заміні $e^{2i\eta_l} - 1 \simeq 2i\eta_l$ у (48.34). Цю заміну можна робити лише тоді, коли всі η_l одночасно є малими. Ми могли би тепер записати критерій застосування наближення Борна при всіх ϑ так:

$$\frac{\pi m}{\hbar^2} \int_0^\infty V(r)[J_{l+1/2}(kr)]^2 d\tau \ll 1 \text{ для всіх } l.$$

¹У двовимірному чи одновимірному випадку завжди є рівні від'ємної енергії. В цих випадках взагалі не можна застосовувати розглянуту нами теорію збурень при $E \cong 0$, бо інтеграл, що визначає ψ^1 , розбігається при $k \rightarrow 0$ (див. Л. Ландау и Е. Лифшиц, loc. cit., §45).

Цей критерій є жорстким. У багатьох випадках точний вираз потребує для апроксимації врахування великої кількості членів, і наблизений вираз для ефективного перерізу

$$\sigma(\vartheta) = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \eta_l P_l(\cos \vartheta) \right|^2 \quad (50.34)$$

може дати всі ці члени, крім декількох перших (в розумінні точності). Коли (50.34) не дуже помітно порушується при $l = 0$ і ряд містить велике число членів, то різниця буде малою. Більш високі наближення теорії Борна розглядалися в свій час¹, але явні вирази не були одержані навіть для другого наближення. Чисельні оцінки, однак, показують, що наблизеними формулами можна користуватись в ряді випадків і тоді, коли заміна $e^{2i\eta_l} - 1 \approx 2i\eta_l$ не є вже законною. Йдучи цим шляхом, легко одержати формулу, яка дає непогане наближення для великих значень фаз. Обчислюючи фази і переріз за (50.34) та вносячи поправку на відхилення $e^{2i\eta_l} - 1$ від $2i\eta_l$, одержимо

$$\sigma(\vartheta) = \left| (\sigma_b(\vartheta))^{1/2} + \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \{ \exp(2i\eta_l) - 1 - 2i\eta_l \} P_l(\cos \vartheta) \right|^2$$

або для головного члена ($l = 0$)

$$\sigma(\vartheta) = \left| (\sigma_b(\vartheta))^{1/2} + \frac{1}{2ik} (e^{2i\eta_0} - 1 - 2i\eta_0) \right|^2, \quad (50.35)$$

де σ_b диференціальний переріз в першому борнівському наближенні. Відхилення від формули Борна стає важливим при малих значеннях σ_b , тобто при великих кутах розсіяння.

Зауважимо на закінчення, що з формули (50.22) випливає, що коли $V(r)$ прямує до нуля при зростанні r швидше ніж r^{-3} , $f(\vartheta)$ при зменшенні ϑ до нуля зберігає скінченне значення, так само як і у випадку точної формули для $f(\vartheta)$. При зростанні K функція $F(\vartheta)$ (див. (50.29)) прямує до нуля, завдяки чому можна твердити, що при великих швидкостях і великих кутах розсіяння $f(\vartheta)$ прямує до виразу $(Ze^2/2mv^2) \cdot \csc^2 \vartheta / 2$, так що розсіяння обумовлене в основному впливом ядра атома, як і слід було чекати.

У граничному випадку малих швидкостей (при умові чинності борнівського наближення), ми можемо покласти у формулі (50.21) $e^{i\vec{k}r} \cong 1$ так, що (при $U = U(r)$)

$$\sigma(\vartheta) = \frac{m^2}{4\pi^2 h^2} \left| \int V(r) d\tau \right|^2 = \frac{4m^2}{h^4} \left| \int_0^{\infty} V(r) r^2 dr \right|^2, \quad (50.36)$$

У згоді з попереднім розглядом розсіяння при малих швидкостях, ми одержуємо, що розсіяння є в цьому разі ізотропним і не залежить від швидкості.

¹Chr. M öller, Zs. f. Phys., 66, 513 (1930), F. D i s t e l, ibid., 74, 785 (1932). Див. Ф. М. М о р с и Г. Ф е ш б а х, loc. cit., ч. II, гл. 9, §3.

Розсіяння на чисто кулонівському центрі в рамках прийнятого наближення вимагає, строго кажучи, особливого розгляду. В полі $V = Ze^2/r$ не можна виділити скінченної області простору, зовні якої V було би значно меншим ніж в середині її. Умову застосованості наближення Борна можна одержати, коли у формулі (50.33) замість a покласти змінне r і підставити явний вираз $V(r)$. Одержано

$$\frac{Ze^2}{\hbar v} \ll 1. \quad (50.37)$$

Таким чином, при великих енергіях частинок кулонівське поле можна розглядати як збурення. При великих швидкостях можна врахувати релятивістські ефекти. Це здійснюється шляхом застосування борнівського наближення до рівняння Дірака. При цьому незалежно від форми потенціалу $V(r)$ одержується¹

$$\sigma(\vartheta) = |f(\vartheta)|^2 \frac{1 - \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \quad (50.38)$$

де $f(\vartheta)$ визначається, як і раніше, формулою (50.21). Множник $(1 - \frac{v^2}{c^2})^{-1}$ є відомим лорентзівим множником, а множник $(1 - \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2})$ обумовлений спіном.

Квазікласичне наближення²

Для застосування квазікласичного наближення взагалі теорія вимагає, щоб потенціал $V(r)$ та енергія E частинки, що розсіюється, були такими, щоб задовільнялися умови квазікласичності руху. Цих умов недосить, щоб розсіяння було квазікласичним.

Розглянемо точну формулу, виключаючи з розгляду кут розсіяння, рівний нулеві (див. (49.5)):

$$f(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \vartheta) e^{2il\eta}. \quad (50.39)$$

Оскільки квазікласичні функції характеризуються великими фазами, можна вважати, що переходу до квазікласичного наближення в теорії розсіяння відповідає перехід до великих фаз η_l у квантовій теорії. Значення суми (50.39) визначається головним чином членами з великими l , тому можна P_l заступити його асимптотичним виразом (див. (21.19)), записавши його так:

$$P_l(\cos \vartheta) \cong -\frac{i}{\sqrt{2\pi l \sin \vartheta}} \left[e^{i(l+\frac{1}{2})\vartheta + i\frac{\pi}{4}} - e^{-i(l+\frac{1}{2})\vartheta - i\frac{\pi}{4}} \right].$$

Підстановка цього виразу у (50.39) дає

$$f(\vartheta) = \frac{1}{k} \sum_l \sqrt{\frac{l}{2\pi \sin \vartheta}} \left\{ e^{i[2\eta_l - (l+\frac{1}{2})\vartheta - \frac{\pi}{4}]} - e^{i[2\eta_l + (l+\frac{1}{2})\vartheta + \frac{\pi}{4}]} \right\}. \quad (50.40)$$

¹Див. Н. Мотт и Г. Месси, loc. cit., гл. VII, §3.

²Див. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Квантовая механика, §111; також див. Н. Мотт и Г. Месси, loc. cit., гл. VII, §§4, 5; Williams, Rev. Mod. Phys., 17, 217 (1945).

Експоненціальні члени у фігурних дужках є швидко осцилюючими функціями від l , у зв'язку з чим більшість членів у цій сумі взаємно компенсуються. Сума буде визначатися в основному значеннями l , близькими до того, яке відповідає екстремуму одної з експонент, тобто близькими до кореня рівняння

$$\frac{d\eta_l}{dl} = \pm \frac{\vartheta}{2}. \quad (50.41)$$

В квазікласичному випадку η_l можна записати як границю, до якої прямує при $r \rightarrow \infty$ різниця фази

$$\frac{\pi}{4} + \frac{1}{h} \int_{r_0}^{\infty} \sqrt{2m(E - V(r)) - \frac{h^2(l + 1/2)^2}{r^2}} dr$$

квазікласичної хвильової функції в полі $V(r)$ і фази хвильової функції вільного руху $kr - \pi l/2$. Таким чином,

$$\eta_l = \int_{r_0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{h} \sqrt{2m(E - V) - \frac{h^2(l + 1/2)^2}{r^2}} - k \right\} dr + \frac{\pi}{2}(l + \frac{1}{2}) - kr_0. \quad (50.42)$$

Від цієї величини треба взяти похідну по l і підставити результат в (50.41). При диференціюванні треба мати на увазі, що границя інтегрування r_0 залежить від l (r_0 – корінь підкорінного виразу), але член $k \frac{dr_0}{dl}$, що з'являється завдяки цьому, компенсується похідною від $-kr_0$. В результаті обчислення одержимо (50.41) у вигляді:

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{h(l + 1/2)dr}{r^2 \sqrt{2m(E - V) - \frac{h^2(l + 1/2)^2}{r^2}}} = \frac{\pi \pm \vartheta}{2}. \quad (50.43)$$

Оскільки $h(l + 1/2)$ є момент кількості руху частинки, ми можемо за класичною механікою його записати як $m\varrho v$, де ϱ є прицільна віддаль, а v – швидкість частинки на безмежності. З цією заміною ми одержимо з (50.43) формулу класичної механіки, яка визначає кут розсіяння в залежності від прицільної віддалі ϱ ¹:

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{mv\rho dr}{r^2 \sqrt{2m(E - V) - \left(\frac{mv\rho}{r}\right)^2}} = \frac{\pi \pm \vartheta}{2}. \quad (50.44)$$

У полі притягання це рівняння має корінь (для ρ), лише коли з правого боку перед ϑ стоять плюс, а у полі відштовхування – навпаки.

Умова класичного розсіяння на даний кут ϑ полягає в тому, щоб l , при якому виконується (50.41), було великим і щоб η_l при цьому теж було великим. Ці умови можна пояснити так. Для того, щоб можна було говорити про класичне розсіяння на кут ϑ при проходженні частинки на прицільній віддалі ρ , необхідно, щоб квантовомеханічні невизначеності відповідних величин були відносно малі $(\Delta\rho/\rho) \ll 1, (\Delta\vartheta/\vartheta) \ll 1$.

¹Див. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика, §18.

За порядком величини $\Delta\vartheta \sim \Delta p/p$, де Δp – невизначеність поперечної складової імпульсу. Оскільки $\Delta p \sim \frac{h}{\Delta\rho} \ll \frac{h}{\rho}$, то $\Delta\vartheta \gg h/p\rho$, а тому напевно

$$\vartheta \gg \frac{h}{\rho mv}. \quad (50.45)$$

Звідси, якщо замість ρmv покласти наближено hl , ми одержимо умову $l\vartheta \gg 1$, що відповідає $\eta_l \gg 1$, бо за (50.41) $\eta_l \sim l\vartheta$. Для малих кутів за класичною механікою можна твердити, що кут ϑ рівний за порядком величини силі $V'(\rho)$, що діє на частинку на віддалі ρ , помножений на «час зіткнення» ρ/v і поділеній на імпульс mv :

$$\vartheta \sim \frac{|V'(\rho)|\rho}{mv^2}.$$

Отже, для розсіяння на малі кути умова (50.45) перепишеться

$$|V'(\rho)|\rho^2 \gg hv. \quad (50.46)$$

Звідси випливає, що коли $V(r)$ спадає швидше, ніж $1/r$ при зростанні r , то умови (50.46) порушується при досить великих ρ . Великі ρ відповідають малим ϑ . Отже розсіяння на досить малі кути не буде класичним. Коли ж поле спадає повільніше ніж $1/r$, то розсіяння на малі кути буде класичним. Чи буде класичним розсіяння на великі кути, залежить від поведінки поля на малих віддалях. Для кулонівського поля умова (50.46) має місце, коли $(Ze^2/hv) \gg 1$. Ця умова обернена до умови (50.37) для борнівського наближення. Умова застосування борнівського наближення полягає в малості η_l при всіх l , у зв'язку з чим обидва розглянуті наближені методи в певному сенсі доповнюють один інший. (У випадку чисто кулонівського поля, як ми знаємо, нерелятивістська квантовомеханічна теорія приводить до результатів, що завжди співпадають з класичними).

Підводячи підсумки, можна сказати, що класичне наближення, за винятком дуже малих кутів, є вірним тоді, коли для характеристики розсіяння необхідно задати велику кількість фаз, багато з яких є великими. Наближення Борна є узасадненим тоді, коли всі фази є малими; при великих ϑ воно менш точне, ніж при малих. Якщо розсіяння характеризується невеликою кількістю фаз, причому деякі з них є великими, обидва розглянуті наближення стають непридатними і треба користуватись точним методом¹.

Зіткнення однакових частинок

У системі тотожних частинок за квантовою механікою, існує так звана обмінна взаємодія, що не має класичного аналога. Особливості квантової механіки систем тотожних частинок проявляються і в проблемі розсіяння.

При наявності одних лише сил взаємодії рух системи двох частинок, як відомо, розділяється на рух центра інерції і на рух одної частинки відносно другої. При перестановці двох тотожних частинок радіус-вектор центра інерції $(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$ залишається незмінним, а відносні координати $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ змінюють знак. Координата хвильова функція системи з двох тотожних

¹Докладне розвинення теорії у застосуванні до конкретних проблем розсіяння електронів атомами у відповідних наближеннях та порівняння з дослідом подано у книзі Н. Мотт та Г. Мессі, Теория атомных столкновений, гл. IX, X.

частинок може бути симетричною або антисиметричною в залежності від характеру симетрії спінових функцій та типу статистики. У зв'язку з цим хвильова функція, що описує розсіяння, повинна бути відповідно симетризована чи антисиметризована. В сферичних координатах перестановка частинок, зв'язана з заміною \vec{r} на $-\vec{r}$, означає заміну координат r, ϑ, φ на $r, \pi - \vartheta, \varphi + \pi$. Асимптотичну форму хвильової функції відповідно симетрії в системі центра інерції можна записати так:

$$\psi \sim (e^{ikz} \pm e^{-ikz}) + r^{-1}[f(\vartheta, \varphi) \pm f(\pi - \vartheta, \varphi + \pi)]e^{ikr}. \quad (50.47)$$

Для тотожних частинок не можна вказати, яка саме частинка розсіюється. В системі центра інерції ми маємо дві падаючі хвилі, спрямовані протилежно, а другий член (50.47) враховує розсіяння обох частинок. Відповідно диференціальний переріз, у припущеннях, що він залежить лише від ϑ , а не від φ , визначиться для симетричних координатних функцій так:

$$\sigma_s(\vartheta) = |f(\vartheta) + f(\pi - \vartheta)|^2, \quad (50.48)$$

а для антисиметричних:

$$\sigma_a(\vartheta) = |f(\vartheta) - f(\pi - \vartheta)|^2. \quad (50.49)$$

Коли б частинки можна було розрізнати, то імовірність розсіяння будь-якої з них в даний елемент тілесного кута $d\omega$ дорівнювала б сумі імовірностей відхилення одної з них на кут ϑ , а другої – на $\pi - \vartheta$, тобто ефективний переріз дорівнював би:

$$|f(\vartheta)|^2 - |f(\pi - \vartheta)|^2. \quad (50.50)$$

Кvantovomehanichnyi princip totожnosti частинок приводить до появи обмінного «інтерференційного члена»

$$\pm 2Re[f(\vartheta)\bar{f}(\pi - \vartheta)]. \quad (50.51)$$

Ці міркування вірні, якщо взаємодія між частинками не залежить від спіну. Якщо частинки не перебувають в певних спінових станах, то треба виконати усереднення по всіх можливих станах, вважаючи їх рівноімовірними. Коли спін частинки s , то для кожної частинки $\epsilon (2s + 1)$ спінових функцій, а для системи з двох частинок $(2s + 1)^2$ незалежних спінових функцій, кожна з яких одержується як добуток індивідуальних спінових функцій. Замість цих функцій можна користуватись будь-якими їх $(2s + 1)^2$ лінійними комбінаціями.

Ці нові функції будуть трьох типів (див. §37):
I.

$$S_m(s_{z1})S_m(s_{z2}), \quad -s \leq m \leq s,$$

де m є власне значення оператора s_z , таких станів $\epsilon (2s + 1)$; далі,
II.

$$S_m(s_{z1})S_{m'}(s_{z2}) + S_m(s_{z2})S_{m'}(s_{z1}), \quad (m \neq m').$$

таких станів $\epsilon s(2s + 1)$; і нарешті,
III.

$$S_m(s_{z1})S_{m'}(s_{z2}) - S_m(s_{z2})S_{m'}(s_{z1}), \quad (m \neq m'),$$

яких теж $\epsilon s(2s + 1)$. Перші два типи є симетричні, а третій – антисиметричний. Отже, із загального числа $(2s + 1)^2$ спінових станів $\epsilon (s + 1)(2s + 1)$ симетричних і $s(2s + 1)$ антисиметричних.

Враховуючи, що при півцілому спіні частинок повна хвильова функція мусить бути антисиметричною, знаходимо, що імовірність системи з обох частинок описуватись симетричною координатою функцією дорівнює $s(2s + 1)/(2s + 1)^2 = s/2s + 1$, а описуватись антисиметричною координатною функцією: $s + 1/2s + 1$. Записуючи відповідно усереднений ефективний переріз, маємо

$$\sigma(\vartheta) = \frac{s}{2s + 1}\sigma_s(\vartheta) + \frac{s + 1}{2s + 1}\sigma_a(\vartheta). \quad (50.52)$$

Підставляючи вирази для $\sigma_s(\vartheta)$ і $\sigma_a(\vartheta)$, одержимо

$$\sigma(\vartheta) = |f(\vartheta)|^2 + |f(\pi - \vartheta)|^2 - \frac{1}{2s + 1}2\operatorname{Re}[f(\vartheta)\bar{f}(\pi - \vartheta)].$$

Об'єднуючи цей результат з відповідним результатом для цілого спіну, маємо взагалі

$$\sigma(\vartheta) = |f(\vartheta)|^2 + |f(\pi - \vartheta)|^2 - \frac{(-1)^{2s}}{2s + 1}2\operatorname{Re}[f(\vartheta)\bar{f}(\pi - \vartheta)]. \quad (50.53)$$

Як приклад візьмемо зіткнення двох електронів, що взаємодіють по закону Кулона ($V = -e^2/r$). Підстановка виразу (49.50) у формулу (50.53) при $s = 1/2$ після простих обчислень дає

$$\sigma(\vartheta) = \left(\frac{e^2}{mv^2}\right)^2 \left\{ \csc^4 \frac{\vartheta}{2} + \sec^4 \frac{\vartheta}{2} - \csc^2 \frac{\vartheta}{2} \sec^2 \frac{\vartheta}{2} \cos \left(\frac{e^2}{hv} \ln \tan^2 \frac{\vartheta}{2} \right) \right\}. \quad (50.54)$$

Виписані нами формулі для ефективних перерізів відносяться до системи центра інерції. Перехід до системи, у якій одна з частинок є нерухомою, робиться за правилом (48.7). У цій системі замість (50.54) ми будемо мати¹:

$$\sigma(\vartheta_1) = \left(\frac{2e^2}{mv^2}\right)^2 \left\{ \csc^4 \vartheta_1 + \sec^4 \vartheta_1 - \csc^2 \vartheta_1 \sec^2 \vartheta_1 \cos \left(\frac{e^2}{hv} \ln \tan^2 \vartheta_1 \right) \right\} \cos \vartheta_1. \quad (50.55)$$

(при цьому відповідний елемент тілесного кута береться в новий системі координат $d\omega_1 = \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi$).

¹При заміні ϑ на $2\vartheta_1$ елемент тілесного кута $d\omega$ треба замінити на $4 \cos \vartheta_1 d\omega$, оскільки $\sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 4 \cos \vartheta_1 \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi$.

Розділ XV

Теорія атомних зіткнень. Непружні зіткнення

§ 51. Загальна теорія атомних зіткнень. Непружні зіткнення при великих швидкостях

Розвинена у попередніх параграфах теорія пружних зіткнень в більшості випадків не є достатньою. При зіткненні, взагалі кажучи, має місце зміна внутрішнього стану частинок, що зіткнулися. Цю зміну треба розуміти в широкому смислі. Може мати місце не тільки обмін енергією між відносним поступальним рухом та внутрішнім рухом систем, що стикаються, але й обмін частинками, що входять до складу цих систем, і навіть зміна самого роду частинок, як це буває при ядерних реакціях.

Ми почнемо вивчення непружніх зіткнень з простих випадків, коли має місце лише обмін енергії між поступальним і внутрішнім рухами. Відповідна теорія дає змогу розглядати такі явища, як збудження атомів і молекул електронним ударом, збудження коливних і обертових станів молекул при зіткненнях з іншими молекулами чи атомами, передача збудження від атома до атома, збудження атомних ядер при їх бомбардуванні іншими ядрами і т. д. Зіткнення особливого типу, при яких має місце обмін частинками, розглянемо окремо.

У зв'язку із складністю проблеми ми повинні у переважній більшості випадків користуватись наближеними методами. Коли відносна швидкість систем, що стикаються, є великою у порівнянні з швидкостями внутрішніх рухів, ми в борнівському наближенні легко одержимо результати. В інших випадках, за відсутністю загального методу, використовуються спеціальні наближення.

Теореми збереження¹

Сформулюємо загальні теореми, дійсні незалежно від конкретних умов зіткнення. Розглянемо потік частинок, щопадають на центр розсіяння. Припустимо, що зіткнення з центром можуть бути як пружними, так і непружними. Як у § 48, запишемо падаючу хвилю як суму парціальних хвиль з моментами кількості руху $h[l(l+1)]^{1/2}$. Радіальна функція, що описує падаючу парціальну хвилю l -го порядку, має таку асимптотичну форму на великих віддалях від центра

$$\psi \sim (kr)^{-1} i^l (2l+1) \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right), \quad k = \frac{mv}{2}.$$

Пружно розсіяна парціальна хвиля матиме відповідно асимптотичну форму

$$r^{-1} c_l e^{ikr},$$

¹N. Mott, Proc. Roy. Soc., A 133, 228 (1931)

а парціальний переріз для пружного зіткнення можна визначити так:

$$\sigma_l^{np} = \frac{4\pi}{2l+1} |c_l|^2. \quad (51.1)$$

Якщо має місце лише пружне розсіяння, то радіальний потік частинок, що володіють даним моментом кількості руху та вихідним значенням енергії, спрямований до силового центра, повинен дорівнювати нулеві. Коли можливі також непружні зіткнення, то радіальний потік частинок до центра буде дорівнювати потоку частинок, для яких зіткнення було непружним¹.

На великий віддалі від центра цей потік буде описуватись виразом такого вигляду:

$$r^{-2} v \frac{2l+1}{4\pi} \sigma_l^{\text{nep}}. \quad (51.2)$$

В загальному випадку, радіальний потік частинок, що володіють первісним значенням енергії, на великих r можна обчислити за формулою

$$\frac{h}{2mi} \left(\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial r} \right),$$

де

$$\psi \sim r^{-1} \left[\frac{i^l}{k} (2l+1) \sin \left(kr - \frac{1}{2} l\pi \right) + c_l e^{ikr} \right].$$

Цей потік дорівнює

$$-\frac{h}{mr^2} \left[-\frac{1}{2} i (2l+1) (\bar{c}_l - c_l) + k |c_l|^2 \right]. \quad (51.3)$$

Легко перевірити, що цей вираз обертається в нуль, коли

$$c_l = \frac{(2l+1)(e^{2i\eta_l-1})}{2ik}, \quad (51.4)$$

де η_l – деяка дійсна фаза. Якщо ця умова виконується, то за допомогою загальних формул (48.34) і (48.37) можна визначити переріз пружного розсіяння через дійсні фази η_l , навіть тоді, коли взаємодію частинки з силовим центром не можна описати за допомогою потенціальної функції $V(r)$.

Прирівнюючи (51.2) та (51.3) і враховуючи (51.1), одержуємо

$$\sigma_l^{\text{noe}} = \sigma_l^{\text{nep}} + \sigma_l^{np} = \frac{2\pi i}{k} (\bar{c}_l - c_l),$$

¹У випадку пружного розсіяння асимптотична форма розв'язку

$$R_l \sim a_l \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l \right)$$

відповідала наявності збіжної і розбіжної хвилі з однаковими амплітудами, що відповідає рівному нулеві радіальному потоку. При непружному зіткненні амплітуда розбіжної хвилі повинна бути менше амплітуди збіжної.

де $\sigma_l^{новне}$ – парціальний переріз, який відповідає всім зіткненням, як пружним, так і непружним. Оскільки

$$|c_l|^2 \geq \left| \frac{\bar{c}_l - c_l}{2} \right|^2$$

маємо

$$\sigma_l^{np} = \frac{4\pi}{2l+1} |c_l|^2 \geq \frac{(\sigma_l^{новне})^2}{\sigma_l^{\max}},$$

де

$$\sigma_l^{\max} = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1).$$

Враховуючи, що σ_l^{np} не може перевищувати $\sigma_l^{новне}$, ми одержуємо

$$\sigma_l \leq \frac{4\pi}{k^2} (2l+1). \quad (51.5)$$

Далі,

$$\begin{aligned} \sigma_l^{неп} &= \sigma_l^{новне} - \sigma_l^{np} \\ \sigma_l^{неп} &\leq \sigma_l^{новне} - \frac{(\sigma_l^{новне})^2}{\sigma_l^{\max}}. \end{aligned}$$

Права частина цієї нерівності набирає максимального значення, коли

$$\sigma_l^{новне} = \frac{1}{2} \sigma_l^{\max}.$$

Таким чином, маємо, що

$$\sigma_l^{неп} \leq \frac{\pi}{k^2} (2l+1). \quad (51.6)$$

У цьому разі знак рівності має місце, коли σ_l^{np} також дорівнює

$$\frac{\pi}{k^2} (2l+1).$$

Всі одержані співвідношення мають місце лише для парціальних перерізів. Для повних перерізів не існує загальних методів обчислення.

Коли область простору, в якій зосереджене розсіюче поле, мала у порівнянні з довжиною хвилі, то розсіюється лише парціальна хвиля нульового порядку і ми можемо записати оцінки:

$$\sigma_{новне} \leq \frac{4\pi}{k^2}, \quad \sigma_{неп} \leq \frac{\pi}{k^2}. \quad (51.7)$$

Зіткнення електронів з атомами водню

Розглянемо найпростіший випадок зіткнення електронів з атомами водню, на якому можна провести дослідження непружних зіткнень. Завдяки великій різниці мас, можна вважати, що при зіткненні електрона з атомом водню протон залишається нерухомим. Нехай електрони падають на атом водню, який перебуває в нормальному стані.

Припустимо, що інтенсивність пучка така, що за одиницю часу через одиницю площині поперечного перерізу проходить один електрон (маємо на увазі пучок невзаємодіючих між собою електронів, як і в задачах про пружне розсіяння). Визначимо число електронів, що розсіюються за одиницю часу на кут ϑ всередині тілесного кута $d\omega$ внаслідок збудження n -го стаціонарного стану атома. Відповідні диференціальний і повний перерізи будемо писати з індексом n , який вказуватиме на збуджений стан атома.

Повний переріз дорівнюватиме

$$\sigma^n = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sigma^n(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (51.8)$$

Рівняння Шредінгера для системи, яка складається з атома водню та падаючого електрона, має вигляд

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + E + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \Psi = 0. \quad (51.9)$$

Індекс 1 визначає падаючий електрон, індекс 2 – атомний електрон, а E дорівнює сумі енергії E_0 атомного електрона в нормальному стані та кінетичної енергії $\frac{mv^2}{2}$ падаючого електрона. Функція $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ може бути представлена розкладом

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left(\sum_n + \int \right) F_n(\vec{r}_1) \psi_n(\vec{r}_2), \quad (51.10)$$

де $\psi_n(r)$ – власні функції атома водню, які задовольняють рівняння:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_n + \frac{e^2}{r} \right) \psi_n = 0. \quad (51.11)$$

Розклад записаний у формі, яка враховує як дискретний, так і непереривний спектри. Підстановка його у рівняння (51.9) дає

$$\left(\sum_n + \int \right) \psi_n(\vec{r}_2) \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E - E_n \right) F_n(\vec{r}_1) = \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_1} \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (51.12)$$

Множення обох частин цього рівняння на $\bar{\psi}_n(\vec{r}_2)$ та інтегрування по координатах атомного електрона приводить до рівняння для функції $F_n(\vec{r}_1)$:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E - E_n \right) F_n(\vec{r}_1) = \int \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_1} \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \bar{\psi}_n(\vec{r}_2) d\tau_2. \quad (51.13)$$

При великих \vec{r}_1 права частина цього рівняння прямує до нуля і F_n задовільняє граничному рівнянню

$$\left[\Delta + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_n) \right] F_n(\vec{r}) = 0, \quad (51.14)$$

тобто рівнянню для вільної частинки з енергією $E - E_n$ (відповідна довжина хвилі $\lambda_n = \frac{2\pi}{k_n}$, $k_n^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_n)$). Ми будемо розглядати далі такі n , для яких $E - E_n > 0$, тобто умови, коли падаючий електрон має енергію, достатню для збудження n -го стану атома. За умовою задачі, електрон стикається з атомом, який перебуває у нормальному стані, отже $F_0(\vec{r})$ повинно бути сумаю падаючої та пружнорозсіяної хвиль і мати таку асимптотичну форму:

$$F_0 \sim e^{ik_0 z} + r^{-1} e^{ik_0 r} f_0(\vartheta, \varphi). \quad (51.15)$$

У цей час функції F_n повинні описувати лише розсіяні хвилі і мати асимптотичну форму

$$F_n \sim r^{-1} e^{ik_n r} f_n(\vartheta, \varphi). \quad (51.16)$$

Звідси випливає, що $r^{-2}|f_n(\vartheta, \varphi)|^2$ визначає число електронів в одиниці об'єму на віддалі r від атома, які брали участь у збудженні n -го стану цього атома. Число таких електронів, що проходять через одиницю площини поперечного перерізу за 1 сек., пропорційне до $k_n r^{-2}|f_n|^2$, а у падаючому пучку воно пропорційне до k_0 . Отже, маємо

$$\sigma^n(\vartheta) d\omega = \frac{k_n}{k_0} |f_n(\vartheta, \varphi)|^2 d\omega. \quad (51.17)$$

Не маючи зможи знайти асимптотичну форму $F_n(\vec{r})$ точно, ми можемо при великих швидкостях зіткнення використати борнівське наближення. В цьому разі за нульове наближення обираємо функцію

$$\Psi = \exp(ik_0 \vec{n}_0 \cdot \vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) \quad (51.18)$$

і, підставляючи її у праву частину рівняння (51.13), одержуємо

$$(\Delta + k_n^2) F_n(\vec{r}_1) = \frac{2m}{\hbar^2} \int \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_1} \right) \exp(ik_0 \vec{n}_0 \cdot \vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) \overline{\psi_n(\vec{r}_2)} d\tau_2.$$

Розв'язок такого рівняння ми можемо зразу записати на підставі результатів §49:

$$F_n(\vec{r}) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \iint \frac{\exp(ik_n |\vec{r} - \vec{r}_1|)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \exp(ik_0 \vec{n}_0 \cdot \vec{r}_1) \left(\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_0(\vec{r}_2) \overline{\psi_n(\vec{r}_2)} d\tau_1 d\tau_2, \quad (51.19)$$

причому відповідна асимптотична форма буде такою:

$$F_n(\vec{r}) \sim \frac{m}{2\pi\hbar^2} r^{-1} e^{ik_n r} \iint \exp[i(k_0 \vec{n}_0 - k_n \vec{n}) \cdot \vec{r}_1] \left(\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_0(\vec{r}_2) \overline{\psi_n(\vec{r}_2)} d\tau_1 d\tau_2, \quad (51.20)$$

де \vec{n} – одиничний вектор у напрямку \vec{r} . На підставі цього знаходимо достаточно

$$\begin{aligned} \sigma^n(\vartheta) &= \frac{k_n}{k_0} \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \iint \exp[i(k_0 \vec{n}_0 - k_n \vec{n}) \cdot \vec{r}_1] \left(\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \times \right. \\ &\quad \left. \times \psi_0(\vec{r}_2) \overline{\psi_n(\vec{r}_2)} d\tau_1 d\tau_2 \right|^2, \end{aligned} \quad (51.21)$$

Загальний випадок зіткнення двох систем

Одержані результати легко узагальнюються на випадки зіткнення між двома атомами, іонами або молекулами. Рух всієї системи розкладається на рух центра ваги всієї системи, відносний рух центрів ваги кожного з тіл і рух окремих частинок, що входять до складу кожного з тіл, відносно центра ваги відповідно тіла. Рух центра ваги системи нас не цікавить і його можна відділити. Тоді для незбуреного відносного руху матимемо рівняння

$$\left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + \frac{\mu v^2}{2} \right) F(\vec{r}) = 0, \quad (51.22)$$

де \vec{r} – відносні координати, а $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ приведена маса системи двох тіл (наприклад, атомів) з масами m_1 та m_2 . Внутрішні рухи кожного з двох атомів описуються рівняннями

$$\begin{aligned} (H_a(\vec{r}_a) - E_a) u(\vec{r}_a) &= 0 \\ (H_b(\vec{r}_b) - E_b) v(\vec{r}_b) &= 0, \end{aligned} \quad (51.23)$$

де H_a та H_b – оператори Гамільтона для незбурених атомів.

Відповідно, ми матимемо дві сукупності власних функцій та власних значень: $u_n(\vec{r}_a)$, E_a^n та $v_m(\vec{r}_b)$, E_b^m . Для зручності хвильову функцію системи невзаємодіючих атомів і, відповідно, суму енергій E_a^n та E_b^m будемо писати лише з одним індексом n , тобто $\psi_n(\vec{r}_a, \vec{r}_b) = u_n(\vec{r}_a) v_m(\vec{r}_b)$, $E_n = E_a^n + E_b^m$. Функція ψ задовільняє рівняння

$$[H_a(\vec{r}_a) + H_b(\vec{r}_b) - E_a - E_b] \psi = 0. \quad (51.24)$$

Повне рівняння Шредінгера, подібно до (51.9), запишеться у формі

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r - H_a(\vec{r}_a) - H_b(\vec{r}_b) + \frac{\mu v^2}{2} + E_0 - V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) \right] \Psi = 0, \quad (51.25)$$

де $V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b)$ описує взаємодію двох атомів.

У межах застосовності першого наближення Борна ми одержимо для диференціального перерізу, що відповідає переходу системи в цілому з n -го стану до m -го:

$$\sigma^{n,m}(\vartheta) = \frac{\mu^2 k_m}{4\pi^2 \hbar^4 k_n} \left| \int V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) \exp[i(k_n \vec{n}_0 - k_m \vec{n}) \vec{r}] \bar{\psi}_m \psi_n d\tau_a d\tau_b d\tau \right|^2, \quad (51.26)$$

де

$$k_n = \mu v / \hbar, \quad k_m^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(\frac{\mu v^2}{2} + E_n - E_m \right).$$

Одержаній переріз поданий у системі центра інерції.

Зіткнення з перерозподілом частинок

Як приклад процесів, зв'язаних з перерозподілом частинок, розглянемо знов зіткнення електрона з атомом водню. На відміну від попереднього розгляду, поставимо зараз питання про імовірність того, що налітаючий електрон буде зв'язаний у n -му стані атома, а атомний електрон випромінюється. Такий процес можна назвати обміном електронами. Будемо для простоти вважати, що спіни електронів антипаралельні так, що ми можемо розрізнювати електрони. При розгляді звичайного розсіяння електронів хвильовоу функцію системи ми записували у вигляді

$$\Psi = \left(\sum_n + \int \right) F_n(\vec{r}_1) \psi_n(\vec{r}_2), \quad (51.27)$$

де F_0 описувало сукупність падаючої і пружно розсіяної хвиль, а F_n розсіяні хвилі, при умові, що енергія збудження n -го стану атома менша за енергію падаючого електрона. Якщо ця умова не виконується, F_n експоненціально спадає. Значення n , які відповідають непереривному спектру, відповідають саме захопленню падаючого електрона та випромінюванню атомного електрона. Для обчислення імовірності цього процесу запишемо функцію (51.27) у формі

$$\Psi = \left(\sum_n + \int \right) G_n(\vec{r}_2) \psi_n(\vec{r}_1). \quad (51.28)$$

Припустимо, що G_n має асимптотичну форму

$$G_n \sim r^{-1} e^{ik_n r} g_n(\vartheta, \varphi). \quad (51.29)$$

Тоді імовірність захоплення падаючого електрона в стан n і висилання атомного електрона в середині тілесного кута $d\omega$ дорівнює

$$\frac{k_n}{k_0} |g_n(\vartheta, \varphi)|^2 d\omega. \quad (51.30)$$

Для обчислення $g_n(\vartheta, \varphi)$ розглянемо рівняння Шредінгера

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + E + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right] \Psi = 0. \quad (51.31)$$

Як підстановка (51.10) привела до (51.13), так зараз підстановка (51.28) приводить до рівняння

$$(\Delta + k_n^2) G_n(\vec{r}_2) = \frac{2m}{\hbar^2} \int \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_2} \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \bar{\psi}_n(\vec{r}_1) d\tau_1. \quad (51.32)$$

При побудові наближених розв'язків цього рівняння шляхом певного вибору функції $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ треба, взагалі кажучи, керуватись тим, що вона повинна задовольняти умовам ортогональності такого вигляду¹:

$$\int [\Psi - F_n(\vec{r}_1) \psi_n(\vec{r}_2)] \bar{\psi}_n(\vec{r}_2) d\tau_2 = 0$$

¹(51.33) одержується з рівнянь (51.10) і (51.27) множенням на відповідну атомну функцію та інтегруванням по простору.

$$\int [\Psi - G_n(\vec{r}_2) \psi_n(\vec{r}_1)] \bar{\psi}_n(\vec{r}_1) d\tau_1 = 0. \quad (51.33)$$

У межах борнівського наближення ми можемо для Ψ , як і раніше, покласти

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp(ik_0 \vec{n}_0 \cdot \vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) \quad (51.34)$$

та одержати відомим нам шляхом

$$g_n(\vartheta, \varphi) = -\frac{m}{2\pi h^2} \int \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_2} \right) \bar{\psi}_n(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) \exp(i(k_0 \vec{n}_0 \cdot \vec{r}_1 - k_n \vec{n} \cdot \vec{r}_2)) d\tau_1 d\tau_2, \quad (51.35)$$

де \vec{n} — одиничний вектор у напрямку (ϑ, φ) .

Функція (51.34) не задовільняє умовам ортогональності (51.33), але при великих швидкостях зіткнення помилка, зв'язана з цією обставиною, є малою. Викладені результати можна узагальнити на випадок довільних зіткнень з перерозподілом частинок.

Нехай нас цікавить імовірність того, що при зіткненні двох систем A та B , які перебувають відповідно у станах n та m , відбувається перерозподіл частинок і утворюються системи C і D , що перебувають відповідно у станах s і t .

За методом, застосованим нами до найпростішого випадку зіткнень електронів з атомами водню, треба записати рівняння Шредінгера у вигляді, придатному для опису стану систем C і D (кінцеві системи). У згоді з цим, ми запровадимо координати, які відносяться до кінцевих, а не початкових систем: відносні координати \vec{r} центрів ваги систем C і D та внутрішні координати \vec{r}_c, \vec{r}_d цих систем.

Рівняння (51.25) буде мати вигляд

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu'} \Delta_\rho + H_c(\vec{r}_c) + H_d(\vec{r}_d) + V(\vec{r}_c, \vec{r}_d, \vec{\rho}) - E \right] \Psi = 0, \quad (51.36)$$

де $\mu' = m_c m_d / (m_c + m_d)$.

Як і раніше, два стаціонарні стани систем C і D будемо визначати одним індексом s : $\varphi_s(\vec{r}_c, \vec{r}_d), E_s$, де

$$\varphi_s(\vec{r}_c, \vec{r}_d) = u_p(\vec{r}_c) v_q(\vec{r}_d), E_s = E_c^p + E_d^q. \quad (51.37)$$

Тепер шукане узагальнення можна легко здобути, якщо у попередніх результатах замінити m на μ' , $\psi_0(\vec{r}_2)$ на $\psi_0(\vec{r}_a, \vec{r}_b)$, $\psi_s(\vec{r}_1)$ на $\varphi_s(\vec{r}_c, \vec{r}_d)$ і, нарешті, $e^2 \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right)$ на $-V(\vec{r}_c, \vec{r}_d, \vec{\rho})$. В межах наближення Борна ми одержуємо (у відносних координатах $\vec{\rho}$)

$$\begin{aligned} \sigma^s(\vartheta, \varphi) d\omega &= \frac{v_s}{v} |g_s(\vartheta, \varphi)|^2 d\omega = \frac{\mu'^2 v_s}{4\pi^2 h^4 v} \left| \int V(\vec{r}_c, \vec{r}_d, \vec{\rho}) \exp[i(k \vec{n}_0 \cdot \vec{r} - k'_s \vec{n} \cdot \vec{\rho})] \times \right. \\ &\quad \left. \times \psi_0(\vec{r}_a, \vec{r}_b) \bar{\varphi}_s(\vec{r}_c, \vec{r}_d) d\tau_a d\tau_b d\vec{\rho} \right|^2 d\omega, \end{aligned} \quad (51.38)$$

де v і v_s вихідне і кінцеве значення відносної швидкості.

Як приклад, можна подати захоплення атомних електронів α -частинками. У цьому разі \vec{r} означає віддалу між центрами ваги атома та α -частинки,

а \vec{r} – між центром ваги іонізованого атома і центром ваги іона гелію, що утворюється внаслідок захоплення електрона. Внутрішніми координатами у вихідному стані є координати електрона відносно центра ваги атома, а у кінцевому стані координати того самого електрона відносно центра ваги іона гелію.

Непружні зіткнення швидких електронів з атомами

При непружніх зіткненнях швидких електронів ($v \gg e^2/h$) з атомами на основі першого наближення теорії Борна можуть бути розраховані різноманітні важливі процеси: імовірність іонізації внутрішніх рівнів атома, гальмівна здатність речовини тощо. Точність результатів при цьому є достатньою для аналізу експеримента. Ми додамо зараз кілька зауважень у зв'язку з цими питаннями.

Розглянемо зіткнення електрона з атомом, внаслідок якого атом переходить з m -го стану до n -го:

$$E_n - E_m = \frac{1}{2}m(v^2 - v_{mn}^2),$$

якщо v і v_{mn} – початкова і кінцева швидкості електрона. Диференціальний переріз зіткнення дорівнює

$$\sigma^{mn}(\vartheta) = \frac{m^2 k_{mn}}{4\pi^2 h^4 k} \left| \int V(\vec{r}, \vec{R}) \exp[i(k_{mn}\vec{n}_1 - k\vec{n}_0) \cdot \vec{R}] \bar{\psi}_n(\vec{r}) \psi_m(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{R} \right|^2, \quad (51.39)$$

де $hk\vec{n}_0$ і $hk_{mn}\vec{n}_1$ – початкове і кінцеве значення імпульсу електрона, який стикається з атомом, а ψ_m та ψ_n – хвильові функції початкового і кінцевого станів атома. Під V треба розуміти енергію кулонівської взаємодії падаючого електрона з електроном атома $e^2/|\vec{r} - \vec{R}|$, або суму $e^2 \sum_{s=1}^Z 1/|\vec{r}_s - \vec{R}|$, якщо атом має кілька електронів. Енергію взаємодії падаючого електрона з ядром не треба враховувати, бо відповідний член обертається в нуль внаслідок ортогональноти атомних функцій.

Імовірність переходу між станами різної системи термів, наприклад, імовірність сінгулетно-триплетного переходу для гелію, за формулою (51.39), дорівнює нулю, бо потенціальна енергія V симетрична по відношенню до координат атомних електронів у той час, коли функції ψ_n та ψ_m мають різні властивості симетрії. Цей висновок узгоджується з досвідом для швидких електронів, але не відповідає йому у випадку повільних зіткнень. В останньому випадку теорія повинна враховувати електронний обмін¹. Якщо відбувається іонізація атома, то n -й стан (кінцевий) належить до непереривного спектра. Коли характеризувати рівень непереривного спектра величиною λ : $E_\lambda = h^2 \lambda^2 / 2m$ і взяти до уваги правила нормування на δ -функцію для ψ_λ , ми одержимо для диференціального перерізу, який відповідає збудженню групи рівнів, що лежать в інтервалі $\lambda, \lambda + d\lambda$,

$$\sigma^{m\lambda}(\vartheta) d\lambda = \frac{m^2}{4\pi^2 h^4} \frac{k_{m\lambda}}{k} \left| \int V \exp\{i(k_{m\lambda}\vec{n}_1 - k\vec{n}_0)\vec{R}\} \bar{\psi}_\lambda \psi_m d\vec{r} d\vec{R} \right|^2 d\lambda. \quad (51.40)$$

¹Див. Н. Мотт и Г. Месси, loc. cit., гл. XI, § 5.

При розрахунках буває зручним оперувати імпульсами як змінними. Вектор $h(k_{mn}\vec{n}_1 - k\vec{n}_0)$ (розглядаємо для простоти дискретні стани) характеризує зміну імпульсу падаючого електрона. Оберемо його за полярну вісь сферичної системи координат, тоді

$$\exp\{i(k_{mn}\vec{n}_1 - k\vec{n}_0)\vec{K}\} = e^{iKX}, \quad (51.41)$$

де

$$K = |k_{mn}\vec{n}_1 - k\vec{n}_0| = (k_{mn}^2 + k^2 - 2kk_{mn} \cos \vartheta)^{1/2}. \quad (51.42)$$

Оскільки $KdK = kk_{mn} \sin \vartheta d\vartheta$, ми одержуємо для перерізу, відповідного до зміни величини імпульсу в інтервалі $K, K + dK$,

$$\sigma^{mn}(K)dK = \frac{m^2}{2\pi h^4} \frac{KdK}{k^2} \left| \int V e^{iKX} \psi_m \bar{\psi}_n d\vec{r} d\vec{R} \right|^2. \quad (51.43)$$

Якщо атом має кілька електронів ($1, 2, \dots, Z$), то

$$\int V e^{iKX} d\vec{R} = e^2 \sum_{s=1}^Z \int \frac{e^{iKX_s}}{|\vec{R} - \vec{r}_s|} d\vec{R}. \quad (51.44)$$

Використовуючи формулу (див. (50.27))

$$\int \frac{\exp(i\vec{K}\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \frac{4\pi}{K^2} e^{i\vec{K}\vec{r}},$$

одержимо

$$\int V e^{iKX} d\vec{R} = \frac{4\pi e^2}{K^2} \sum_{s=1}^Z e^{iKX_s}. \quad (51.45)$$

Підстановка цього виразу у (51.43) дає, остаточно,

$$\sigma^{mn}(K)dK = \frac{8\pi m^2 e^4}{k^2 h^4} \frac{dK}{K^3} |\varepsilon_{mn}(K)|^2, \quad (51.46)$$

де

$$\varepsilon_{mn}(K) = \sum_{s=1}^Z \int e^{iKX_s} \bar{\psi}_n \psi_m d\vec{r}. \quad (51.47)$$

Повний ефективний переріз, відповідний до переходу $m \rightarrow n$, знаходиться інтегруванням (51.46) в межах від K_{\min} до K_{\max} , де, як легко показати,

$$K_{\max} = k + k_{mn} \text{ і } K_{\min} = k - k_{mn}, \text{ при } k^2 = k_{mn}^2 + \frac{2m(E_n - E_m)}{h^2}. \quad (51.48)$$

У випадку швидких зіткнень

$$k_{mn} \approx k - \frac{m(E_n - E_m)}{kh^2} \quad (51.49)$$

і, таким чином,

$$\left. \begin{aligned} K_{\max} &= 2k \\ K_{\min} &\approx \frac{m(E_n - E_m)}{h^2 k} = \frac{E_n - E_m}{hv} \end{aligned} \right\} \quad (51.50)$$

Загальну формулу (51.45) можна проаналізувати для ряду частинних випадків. Будемо вважати, що початковий рівень атома m є нормальним, і покладемо $m = 0$. Ми побачимо, що основну роль відіграють зіткнення, які відповідають розсіянню на малі кути $\vartheta \ll 1$ з малою передачею енергії у порівнянні з енергією падаючого електрона. З формул (51.42) і (51.49) при цих умовах ми одержимо

$$K = \sqrt{\left(\frac{E_n - E_0}{hv}\right)^2 + (k\vartheta)^2}. \quad (51.51)$$

Для малих K ($K a_0 \ll 1$), де a_0 – величина порядку атомних розмірів, що відповідає малим кутам $\vartheta \ll \frac{1}{ka_0} \sim \frac{v_0}{v}$ і невеликим енергіям збудження атома $K_{\min} a_0 \ll 1$, тобто $E_n - E_m \ll hv/a_0 \sim vv_0$, де v_0 – величина порядку швидкості атомних електронів, експоненту у формулі (51.47) можна розкласти в ряд

$$e^{iKx_s} = 1 + iKx_s + \dots \quad (51.52)$$

Підстановка цього розкладу в загальну формулу дає

$$\sigma^{on}(K)dK = \frac{8\pi m^2 e^4}{k^2 h^4} \frac{dK}{K} \left| \left(\sum_{s=1}^Z x_s \right)_{on} \right|^2 = \frac{8\pi m^2 e^2}{k^2 h^4} \frac{dK}{K} |(D_x)_{on}|^2, \quad (51.53)$$

якщо ми зберігаємо лише перші два члени розкладу (члени з 1 дають нуль через ортогональність атомних функцій; тут $D_x = \sum_{s=1}^Z ex_s$ є x -компонентою дипольного моменту атома). Таким чином, при малих K ефективний переріз визначається матричним елементом дипольного моменту для відповідного переходу. Якщо, в силу правил відбору, відповідний переход є забороненим, то розклад експоненти в ряд треба продовжувати, враховуючи дальші члени. Так, у випадку забороненого дипольного переходу матимемо

$$\sigma^{on}(K)dK = \frac{2\pi m^2 e^4}{k^2 h^4} K dK \left| \left(\sum_{s=1}^Z x_s^2 \right)_{on} \right|^2. \quad (51.54)$$

У протилежному граничному випадку великих K ($K a_0 \gg 1$) атом одержує імпульс, великий порівняно до первісного імпульсу. В цьому випадку можна розглядати атомні електрони як вільні, а зіткнення як пружне зіткнення падаючого електрона з нерухомими атомними електронами. Цей висновок випливає не тільки з фізичних міркувань, але й з формули (51.47). Дійсно, при великих K множник e^{iKx_s} сильно осцилює і інтеграл є близьким до нуля, якщо ψ_n не містить такого ж множника. Функція ψ_n , що містить множник e^{iKx_s} , відповідає іонізованому атому з електорном, який вилетів з нього з імпульсом $\hbar \vec{K}$ і який визначається законом збереження імпульсу.

При такому розгляді нам треба врахувати тотожність частинок, бо внаслідок зіткнення імпульс вторинного електрона стає приблизно рівним

імпульсу падаючого. Використовуючи формулу (50.55), у якій, в зв'язку з тим, що ми розглядаємо швидкі електрони, покладемо $\cos\left(\frac{e^2}{hv}\ln\tg^2\vartheta\right)\approx 1$, одержимо

$$\sigma = Z \left(\frac{2e^2}{mv^2} \right)^2 (\csc^4\vartheta + \sec^4\vartheta - \csc^2\vartheta\sec^2\vartheta) \cos\vartheta, \quad (51.55)$$

де ми ввели множник Z , рівний кількості елктронів в атомі¹.

Кутовий розподіл

Для знаходження кутового розподілу непружно розсіяних електронів нам треба знайти ефективний переріз розсіяння в даний елемент тілесного кута, незалежно від того, у який саме стан переходить атом. Такий переріз одержиться, коли ми у (51.46) проведемо підсумування по всіх n , крім $n = 0$ (маємо на увазі, що вихідний стан $m = 0$ є основним $m = 0$, а сума по n береться по всіх вищих станах як дискретного, так і непереривного спектрів):

$$\sigma^{nep} = \sum_{n \neq 0} \sigma^{on}(K) = \frac{8\pi m^2 e^4}{k^2 h^4} \sum_{n \neq 0} |\varepsilon_{on}(K)|^2 / K^3 = 8\pi \left(\frac{e^2}{hv} \right)^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\varepsilon_{on}|^2}{K^3}. \quad (51.56)$$

Якщо не розглядати великих та дуже малих кутів, то можна вважати, що K не залежить від величини енергії, яка передається, тобто від n^2 . Враховуючи цю обставину, маємо

$$\sigma^{nep} = \frac{8\pi}{K^3} \left(\frac{e^2}{hv} \right)^2 \sum_{n \neq 0} |\varepsilon_{on}|^2 = \frac{8\pi}{K^3} \left(\frac{e^2}{hv} \right)^2 \sum_{n \neq 0} \left| \left(\sum_{s=1}^Z e^{iKx_s} \right)_{on} \right|^2. \quad (51.57)$$

Оскільки, за правилом добутку матриць,

$$\sum_{n=0}^{\infty} |\varepsilon_{on}|^2 = \sum_n \varepsilon_{on}(\bar{\varepsilon})_{no} = (\varepsilon\bar{\varepsilon})_{00},$$

¹У цій формулі можна виразити кут розсіяння через енергію, якої набувають електрони після зіткнення. При зіткненні частинки з енергією $E = mv^2/2$ з нерухомою частинкою рівної маси ми одержуємо для енергії частинок після зіткнення $E_1 = E \sin^2\vartheta$, $E_2 = E - E_1 = E \cos^2\vartheta$. Коли одна з цих енергій є малою у порівнянні з другою, то обмінний ефект стає несуттєвим і з (51.55) одержується формула Резерфорда.

²З формулами (51.51) видно, що коли $E_n - E_0$ порядку енергії електронів, то при не дуже малих кутах першим членом можна нехтувати. Стани з великим $E_n - E_0$ відіграють невелику роль у сумі, бо для переходів з великою передачею енергії ефективний переріз малий і, з другого боку, при високих n залежність від n стає непомітною. Це видно з формули для квазівідневих рівнів

$$E_0 - E_n = -\frac{e^2}{2a_H} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$$

(у всьому діапазоні зміни n різниця $E_0 - E_n$ змінюється лише від

$$-\frac{3}{4} \frac{e^2}{2a_H} \text{до } -\frac{e^2}{2a_H} \left)$$

Ми вважаємо $\vartheta \ll 1$, щоб не треба було враховувати обмінні ефекти.

ми можемо записати

$$\sum_{n \neq 0}^{\infty} |\varepsilon_{on}|^2 = \sum_n |\varepsilon_{on}|^2 - |\varepsilon_{00}|^2 = (\bar{\varepsilon}\varepsilon)_{00} - |\varepsilon_{00}|^2.$$

За означенням,

$$(\varepsilon)_{00} = \left(\sum_{s=1}^Z e^{iKx_s} \right)_{00} = \int \left(\sum_{s=1}^Z e^{iKx_s} \right) \bar{\psi}_0 \psi_0 d\tau = F(K),$$

де $F(K)$ – атомний фактор в нормальному стані, крім того,

$$|\varepsilon|^2 = Z + \sum_{s \neq t} e^{iK(x_s - x_t)}.$$

Підстановка цих виразів приводить нас до результату:

$$\sigma^{nep}(K) = \frac{8\pi}{K^3} \left(\frac{e^2}{hv} \right)^2 \left\{ Z - F^2(K) + \left(\sum_{s \neq t} e^{iK(x_s - x_t)} \right)_{00} \right\}. \quad (51.58)$$

Маючи на увазі що,

$$\sigma^{nep}(K)dK = \sigma^{nep}(\vartheta)d\omega$$

і що в нашому наближенні

$$KdK = kk_n \sin \vartheta d\vartheta = \frac{kk_n}{2\pi} d\omega \approx \frac{k^2}{2\pi} d\omega, \text{ а } K \approx k\vartheta, \quad (51.59)$$

ми можемо (51.58) переписати так:

$$\sigma^{nep}(\vartheta) = \left(\frac{2e^2}{mv^2} \right)^2 \left\{ Z - F^2(K) + \left(\sum_{s \neq t} e^{iK(x_s - x_t)} \right)_{00} \right\} \frac{1}{\vartheta^4}. \quad (51.60)$$

Повні перерізи

Інтегрування дифереціального перерізу по K , або, відповідно, по кутах, дає повний ефективний переріз зіткнення зі збудженням даного стану.

Повний переріз, що відповідає збудженню n -го квантового стану дискретного спектра атома, який перебував до зіткнення у нормальному стані, дорівнює:

$$\sigma^n = \int_{K_{min}}^{K_{max}} \sigma^{on}(K) dK, \quad (51.61)$$

де межі інтегрування визначаються формулами (51.50).

Припустимо, що матричний елемент дипольного моменту атома для даного переходу відмінний від нуля. Тоді при малих K ми бачимо з формули (51.53), що інтеграл по dK логарифмічно розбігається із зменшенням K . При великих K ефективний переріз, при заданому $E_n - E_0$, експоненціально

спадає у зв'язку з наявністю сильно осцилюючого члена, як згадувалося раніше. Таким чином, основний вклад в інтеграл дадуть невеликі K , так що верхню межу можна замінити значенням $K = K_0 = 2m|E_0|/h^2$. Виконуючи інтегрування при умові, що $|E_n| \ll |E_0|$ та використовуючи вираз для K_{min} (51.50), одержимо

$$\sigma^n = \frac{4\pi m^2 e^4}{k^2 h^4} |x_{on}|^2 \ln \frac{2mv^2}{E_n - E_0} = 4\pi \left(\frac{e}{hv} \right)^2 |(D_x)_{on}|^2 \ln \frac{2mv^2}{E_n - E_0}. \quad (51.62)$$

Якщо дипольний перехід є забороненим і основним є квадрупольний член, то

$$\sigma^n = \frac{2\pi m^3 e^4}{k^2 h^6} |(x^2)_{on}|^2 |E_0| = 2\pi m \left(\frac{e^2}{vh^2} \right)^2 |(x^2)_{on}|^2 |E_0|, \quad (51.63)$$

так що $\sigma^n \sim 1/v^2$.

Оскільки для пружних зіткнень при великих швидкостях переріз спадає, як v^{-2} , то з формулі (51.62) випливає, що з ростом швидкості роль непружних зіткнень збільшується.

Для первинної іонізації ми повинні виходити з диференціального пе-перізу для збудження рівнів неперевірного спектра, тоді повний пере-різ для іонізації дорівнюватиме

$$\sigma_0^i = \int_0^{\lambda_{max}} \int_{K_{min}}^{K_{max}} \sigma^{0\lambda}(K) dK d\lambda, \quad (51.64)$$

де

$$\lambda_{max}^2 = k^2 - \frac{2m}{h^2} |E_0|. \quad (51.65)$$

Чисельне інтегрування дає змогу побудувати відповідні криві, подані на рис. 43, де A – теоретична крива для іонізації у водні (припускається, що молекула водню поводить себе як два атоми водню), B – експериментальна крива.

При великих швидкостях ($> 10^3$ ев, але таких, що релятивістські ефекти ще не мають значення) можна одержати наблизені аналітичні формули. Для водню обрахунки проводяться до кінця і одержується ¹

$$\sigma_0^i = 0,285 \frac{2\pi e^4}{|E_0| mv^2} \ln \left(\frac{2mv^2}{0,048|E_0|} \right). \quad (51.66)$$

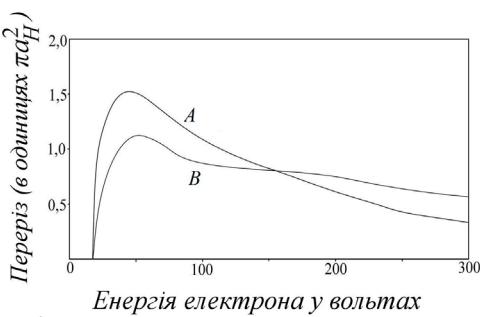


Рис. 43.

¹ Див. H. Beth e, Ann. d. Phys., 5, 325, (1930).

Гальмівна здатність речовини ¹

Втрата енергії частинкою, яка проходить через газ з об'ємною густиною атомів ν , на одиниці довжини шляху визначається виразом

$$-\frac{dT}{dx} = \nu \sum_n \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} (E_0 - E_n) \sigma^{on}(K) dK. \quad (51.67)$$

Для обчислення цього виразу ми розглянемо спочатку допоміжну теорему, яка має значення і для теорії оптичних переходів, розглянутої у розд. VI.

Розглянемо матричні елементи деякої величини L та її похідної за часом. Як відомо (розд. II, 7. 28),

$$\left(\frac{dL}{dt} \right)_{on} = -\frac{i}{\hbar} (E_n - E_0) L_{on};$$

з другого боку, на підставі (1.5) і (1.8)²,

$$(\bar{L})_{nm} = (\overline{L_{mn}}).$$

Отже,

$$\begin{aligned} \sum_n (E_n - E_0) |L_{on}|^2 &= \sum_n (E_n - E_0) L_{on} \bar{L}_{on} = \sum_n (E_n - E_0) L_{on} (\bar{L})_{no} = \\ &= i\hbar \sum_n \left(\frac{dL}{dt} \right)_{on} (\bar{L})_{no} = i\hbar (\dot{L} \bar{L})_{00}. \end{aligned} \quad (51.68)$$

Хвильові функції стаціонарних станів атома можна обрати дійсними і тоді $(\bar{L}_{on}) = (\bar{L})_{on}$ і попередня сума може бути записана так:

$$\begin{aligned} \sum_n (E_n - E_0) |L_{on}|^2 &= \sum_n (E_n - E_0) \bar{L}_{on} (\bar{\bar{L}})_{no} = \sum_n (E_n - E_0) (\bar{L})_{on} L_{no} = \\ &= -i\hbar \sum_n (\bar{L})_{on} (\dot{L})_{no} = -i\hbar (\bar{L} \dot{L})_{00}. \end{aligned} \quad (51.69)$$

Утворюючи півсуму обох виразів, маємо

$$\sum_n (E_n - E_0) |L_{on}|^2 = \frac{i\hbar}{2} (\dot{L} \bar{L} - \bar{L} \dot{L}). \quad (51.70)$$

¹Chr. Möller, Ann. d. Phys. 14, 531 (1932); F. Bloch, ibid, 16, 285 (1933).

²Дійсно,

$$\int \bar{\psi}_m L \psi_n d\tau = \int \psi_n (\bar{L}^+ \bar{\psi}_m) d\tau,$$

або

$$\int \psi_m \bar{L} \bar{\psi}_n d\tau = \int \bar{\psi}_n L^+ \psi_m d\tau,$$

$$(\bar{L})_{nm} = (L^+)_{nm} = \bar{L}_{mn},$$

бо за означенням оператор \bar{L} є таким, що коли $L\psi = \varphi$, то $\bar{L}\bar{\psi} = \bar{\varphi}$.

Застосуємо одержану теорему до величини $L = \sum_{s=1}^Z e^{iKx_s}$. Оскільки для будь-якої функції $f(\vec{r})$ оператор $\dot{f}(\vec{r})$ дорівнює

$$\dot{f}(\vec{r}) = \frac{i}{\hbar}(Hf - fH) = \frac{i}{2m\hbar}(p^2 f - fp^2) = \frac{1}{2m}(\vec{p}\vec{\nabla}f + \vec{\nabla}f \cdot \vec{p}), \quad (51.71)$$

де $\vec{p} = -ih\vec{\nabla}$, ми можемо обчислити комутатор у правому боці (51.70) і одержимо

$$\dot{L}\bar{L} - \bar{L}\dot{L} = -\frac{ih}{m}K^2Z. \quad (51.72)$$

Підстановка у (51.70) приводить нас до «теореми сум»:

$$\sum_n \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{K^2} (E_n - E_0) \left| \left(\sum_{s=1}^Z e^{iKx_s} \right)_{on} \right|^2 = \sum_n \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{K^2} (E_n - E_0) |\varepsilon_{on}(K)|^2 = Z. \quad (51.73)$$

Ця теорема є узагальненням відомої теореми про суми сил осциляторів по всіх переходах, вихідним станом для яких є даний стан атома m

$$\sum_n f_{mn} = Z, \quad (51.74)$$

де $f_{mn} = \frac{2m}{(eh)^2} (E_n - E_m) |(D_x)_{mn}|^2$ – сила осцилятора¹.

Для обчислення втрат за формулою (51.67) ми не можемо зразу застосувати теорему сум (51.73), бо K_{\min} залежить від n . Розіб'ємо у зв'язку з цим область інтегрування на частини: від $K > K_0$ до K_0 та від $K < K_0$ до K_0 .

Може здатися, що немає потреби враховувати зміну імпульсу, більшу за K_0 , оскільки при таких великих K величина $\sigma^{0n}(K)$ дуже мала. Однак переходи зі значною зміною імпульсу пов'язані з великою втратою енергії і відповідні члени є суттєвими. Позначимо втрати енергії на одиниці шляху (1 см) для обраних інтервалів через \mathfrak{E}_0 та \mathfrak{E} . Для обчислення \mathfrak{E}_0 ми можемо розкласти e^{iKx_s} в ряд, тобто підставити під інтеграл вираз (51.53) для $\sigma^{0n}(K)$. Тоді

$$\mathfrak{E}_0 = \frac{8\pi m^2 e^2 \nu}{k^2 h^4} \sum_n (E_n - E_0) |(D_x)_{on}|^2 \int_{K_{\min}}^{K_0} \frac{dK}{K}, \quad (51.75)$$

звідки, використовуючи звичайне правило сум Т. Р. К., одержимо

$$\mathfrak{E}_0 = 8\pi \left(\frac{e}{hv} \right)^2 \nu \left\{ \frac{Z(eh)^2}{2m} \ln K_0 - \sum_n (E_n - E_0) |(D_x)_{on}|^2 \ln K_{\min} \right\}. \quad (51.76)$$

¹ В нашому виведенні не використовувався той факт, що стан з $m = 0$ є основним. Таким чином, він є вірним для довільного початкового стану. Теорема для сум сил осциляторів (теорема Томаса-Рейхе-Куна) може бути виведена різними методами. Див. Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, §40. Там подані посилання на літературу. Ми привели вивід за Л. Ландау и Е. Лифшицем, Квантовая механика, §121.

Теорема сум Т. Р. К. для звичайних осциляторів випливає з (51.70) при $L = \frac{D_x}{e} = \sum_s x_s, \dot{L} = \frac{1}{m} \sum_s p_{sx}$. Вивід «узагальненої теореми» сум див. також Н. Мотт и Г. Мессі, loc. cit., гл. XI, §4.

Величина \mathfrak{E} визначається загальною формулою

$$\mathfrak{E} = 8\pi \left(\frac{e^2}{hv} \right)^2 \nu \sum_n (E_n - E_0) \int_{K_0}^{K_{\max}} |\varepsilon_{on}(K)|^2 \frac{dK}{K^3}. \quad (51.77)$$

Звідси, вважаючи, як і раніше, K незалежним від n та використовуючи узагальнену теорему сум (52.73), одержуємо

$$\mathfrak{E} = 8\pi \left(\frac{e^2}{hv} \right)^2 \nu \frac{Zh^2}{2m} (\ln K_{\max} - \ln K_0). \quad (51.78)$$

Оскільки при великих змінах імпульсу значення $\sigma^{0n}(K)$, які даються наближенням Борна, стають невірними, ми не можемо приймати значення K_{\max} , що дається формuloю (51.50), а використаємо умову збереження імпульсу при зіткненні між падаючим та атомним електронами. Через рівність мас обох електронів максимальний імпульс, який може одержати атомний електрон, дорівнює половині повного імпульсу, а тому

$$K_{\max} \approx k. \quad (51.79)$$

Беручи це до уваги і додаючи вирази (51.78) і (51.76), ми матимемо

$$\mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E} = -8\pi \left(\frac{e}{hv} \right)^2 \nu \sum_n (E_n - E_0) |(D_x)_{on}|^2 \ln K_{\min} + 8\pi \left(\frac{e}{hv} \right)^2 \nu \frac{Ze^2 h^2}{2m} \ln k.$$

Підставляючи для K_{\min} вираз з формул (51.50), одержимо

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E} &= 8\pi \left(\frac{e}{hv} \right)^2 \nu \frac{e^2 h^2}{2m} Z \ln k^2 - 8\pi \left(\frac{e}{hv} \right)^2 \nu \frac{e^2 h^2}{2m} Z \ln \frac{m}{h^2} - \\ &\quad - 8\pi \left(\frac{e}{hv} \right)^2 \nu \frac{e^2 h^2}{2m} \sum_n f_{on} \ln(E_n - E_0), \end{aligned} \quad (51.80)$$

де ми використали ще раз просту теорему сум Т. Р. К.

Запровадимо деяку «середню енергію»:

$$\ln J = \frac{1}{Z} \sum_n f_{on} \ln(E_n - E_0). \quad (51.81)$$

Тоді у нових позначеннях одержимо, остаточно,

$$-\frac{dT}{dx} = \frac{4\pi e^4 \nu}{mv^2} Z \ln \left(\frac{mv^2}{J} \right). \quad (51.82)$$

Величину J краще всього визначити з досліду, але для тяжких атомів можна сподіватись доброї точності підрахунку на основі статистичної теорії атома. У всякому разі вже на основі теорії, розвиненої Блохом¹, можна вважати, що для швидких електронів статистична атомна модель не тільки дає правильну залежність від порядкового номера, але й може бути застосованою для визначення абсолютної величини гальмівної здатності.

¹F. Bloch, Zs. f. Phys., 81, 363 (1933).

§ 52. Непружні повільні зіткнення

Якщо енергія відносного руху систем під час зіткнення не є великою у порівнянні з енергією внутрішніх рухів, застосування борнівського наближення стає неможливим. Для таких зіткнень (повільних) розвинені спеціальні наближені методи: метод деформованих хвиль, метод сильно зв'язаних рівнянь, метод збурених стаціонарних станів та метод комплекса частинок. Крім цих основних методів у різних конкретних задачах можливі спеціальні ефективні більш чи менш штучні методи.

Ми не маємо можливості обговорити всі згадані методи і зупинились лише на частині з них¹.

Метод деформованих хвиль

Узагальнення формули (51.13) для функцій $F_n(\vec{r})$ показує, що вони задовольняють рівняння:

$$(\Delta + k_n^2)F_n(\vec{r}) = \frac{2\mu}{h^2} \int V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) \Psi \vec{\psi}_n d\tau_a d\tau_b (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (52.1)$$

Застосовуючи розклад

$$\Psi = \sum_m F_m(\vec{r}) \psi_m(\vec{r}_a, \vec{r}_b), \quad (52.2)$$

ми одержимо рівняння для $F_n(\vec{r})$ у вигляді

$$(\Delta + k_n^2)F_n(\vec{r}) = \frac{2\mu}{h^2} \sum_m F_m V_{mn} (n = 0, 1, \dots), \quad (52.3)$$

де

$$V_{mn}(\vec{r}) = \int V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) \psi_n \vec{\psi}_m d\tau_a d\tau_b \quad (52.4)$$

Покладаючи в правій частині (52.3)

$$F_0 = \exp(ik_0 \vec{n}_0 \cdot \vec{r}), \quad F_m = 0 \quad (m \neq 0),$$

ми одержуємо наближення Борна.

Припустимо тепер, що недіагональні матричні елементи малі так, що в правій частині можна залишити лише діагональні члени $V_{nn}F_n$ та члени $V_{0n}F_0$, зв'язані з падаючою хвилею. Таке припущення приводить до системи рівнянь:

$$\begin{aligned} (\Delta + k_0^2 - \frac{2\mu}{h^2} V_{00})F_0(\vec{r}) &= 0 \\ (\Delta + k_n^2 - \frac{2\mu}{h^2} V_{nn})F_n(\vec{r}) &= \frac{2\mu}{h^2} V_{0n}(\vec{r})F_0(\vec{r}) \quad (n \neq 0). \end{aligned} \quad (52.5)$$

При умові сферичної симетрії $V_{00}(\vec{r})$ та $V_{nn}(\vec{r})$ ці рівняння можна розв'язати при граничних умовах (51.15) і (51.16).

¹Докладний розгляд див. Н. Мотт и Г. Месси, loc. cit., гл. VIII, §5–9.

Розв'язок першого рівняння системи (52.5), що задовольняє граничній умові (51.15), був нами знайдений в (48.33). Позначимо його $F_0(\vec{r})$. Підстановка цього розв'язку в праву частину другого рівняння системи приводить до неоднорідних рівнянь:

$$\left[\Delta + k_n^2 - \frac{2\mu}{h^2} V_{nn}(\vec{r}) \right] F_n(\vec{r}) = S_n(r, \vartheta, \varphi). \quad (52.6)$$

Можна показати, що коли $\mathfrak{F}_n(r, \vartheta)$ – відомий розв'язок рівняння

$$\left[\Delta + k_n^2 - \frac{2\mu}{h^2} V_{nn}(\vec{r}) \right] \mathfrak{F}_n = 0, \quad (52.7)$$

який має асимптотичну форму (див. (43.33))

$$\mathfrak{F}_n(r, \vartheta) \sim e^{ik_n z} + \chi(\vartheta) r^{-1} e^{ik_n r}, \quad (52.8)$$

то асимптотична форма шуканого розв'язку є такою¹:

$$F_n(\vec{r}) \sim -r^{-1} e^{ik_n r} \frac{\mu}{2\pi h^2} \int V_{on}(\vec{r}') F_0(r', \vartheta') \mathfrak{F}_n(r', \pi - \Theta) d\tau', \quad (52.9)$$

де

$$\cos \Theta = \cos \vartheta \cos \vartheta' + \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos(\varphi - \varphi'), \quad (52.10)$$

а ϑ – кут розсіяння. Диференціальний переріз, відповідний до збудження n -го стану атома (у відносних координатах) (див. (51.26)), є рівним

$$\sigma^n(\vartheta) = \frac{k_n}{k_0} \frac{\mu^2}{4\pi^2 h^4} \left| \int V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) \psi_0 \bar{\psi}_n F_0(r', \vartheta') \mathfrak{F}_n(r', \pi - \Theta) d\tau_a d\tau_b d\tau \right|^2. \quad (52.11)$$

Якщо ми замінимо функції F_0 та \mathfrak{F}_n плоскими хвилями, то ця формула перейде у формулу Борна (51.26). Розвинений метод, таким чином, враховує деформацію падаючої та розбіжної хвиль розсіюючим полем. Функція $F_0(r, \vartheta)$ описує рух електрона в полі $V_{00}(r)$, відповідному до первісного стану, а $\mathfrak{F}_n(r', \pi - \Theta)$ характеризує рух в полі $V_{nn}(r)$ відповідно до збудженого стану.

Аналогічні формулі можна одержати і для зіткнень з перерозподілом частинок. В цьому разі у формулі (51.38) треба замінити плоскі хвилі, відповідно, функціями $F_0(r, \vartheta)$ і $\mathfrak{G}_s(\rho, \pi - \Theta)$, де F_0 та \mathfrak{G}_s – розв'язки рівнянь

$$\left(\Delta_r + k^2 - \frac{2\mu}{h^2} V_{00} \right) F_0 = 0, \quad V_{00} = \int V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) |\psi_0|^2 d\tau_a d\tau_b,$$

$$\left(\Delta_\rho + k_s'^2 - \frac{2\mu'}{h^2} U_{ss} \right) \mathfrak{G}_s = 0, \quad U_{ss} = \int V(\vec{r}_c, \vec{r}_d, \vec{\rho}) |\varphi_s|^2 d\tau_c d\tau_d, \quad (52.12)$$

з асимптотикою плоскої і розсіяної хвиль, відповідно.

Розглянутий метод знаходить застосування в багатьох проблемах, починаючи з розсіяння електронів атомами і кінчаючи питанням про збудження коливного і обертального станів під час зіткнення молекул.

¹Див. додаток №7.

Метод збурених стаціонарних станів

В ряді випадків нехтування взаємодією всіх станів, крім вихідного і розглядуваного, веде до значних помилок.

Розглянемо тепер інший метод, придатний тоді, коли відносна швидкість систем є малою на протязі всього процесу зіткнення. В цьому методі використовуються хвильові функції, що зображають стаціонарні стани, вже збурені взаємодією систем. На першому кроці системи розглядаються як нерухомі, а далі кінетична енергія відносного руху враховується як збурення. При такому розгляді частково враховується взаємодія між різними станами, бо збурення хвильових функцій стаціонарних станів не повинно обов'язково бути малим. Обмежимось, для простоти, випадком, коли системи, що беруть участь у зіткненні, володіють сферичною симетрією. Для розв'язання рівняння Шредінгера

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r - H_a(\vec{r}_a) - H_b(\vec{r}_b) - V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) + E \right] \Psi = 0 \quad (52.13)$$

при звичайних граничних умовах розглянемо спершу рівняння

$$[H_a(\vec{r}_a) + H_b(\vec{r}_b) + V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) - \mathfrak{E}(\vec{r})] \chi = 0, \quad (52.14)$$

де \vec{r} – відносні координати двох систем, які відіграють роль параметрів (аналогічно відомому адіабатичному наближенню). Припускаючи, що розв'язок (52.14) існує при довільному \vec{r} , ми знайдемо ряд власних функцій $\chi_n(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b)$ і відповідних власних значень $\mathfrak{E}_n(\vec{r})$, таких, що при $r \rightarrow \infty \mathfrak{E}_n(r) \rightarrow E_n$, де E_n – власне значення рівняння:

$$[H_a(\vec{r}_a) + H_b(\vec{r}_b) - E] \psi = 0. \quad (52.15)$$

Власні значення $\mathfrak{E}_n(r)$ можна представити у формі різниці

$$\mathfrak{E}_n(\vec{r}) = E_n - \eta_n(\vec{r}), \quad \eta_n(\vec{r}) \rightarrow 0, \text{ коли } r \rightarrow \infty. \quad (52.16)$$

Функції χ_n утворюють ортонормовану систему як функції координат (\vec{r}_a, \vec{r}_b) при всіх значеннях параметра \vec{r} , а тому можна записати

$$\Psi = \sum_n \chi_n(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) F_n(\vec{r}). \quad (52.17)$$

Ми будемо шукати функції $F_n(\vec{r})$ з асимптотикою розбіжної хвилі (51.16). Підстановка розкладу (52.17) у рівняння (52.13) дає після нескладних переворень

$$\sum_n \frac{\hbar^2}{2\mu} (F_n \Delta_r \chi_n + 2 \operatorname{grad}_r F_n \operatorname{grad}_r \chi_n + \chi_n \Delta_r F_n) = \sum_n [E_n - \eta_n(\vec{r}) - E] \chi_n F_n. \quad (52.18)$$

Множення обох частин цього рівняння на $\overline{\chi}_n$ та інтегрування по координатах \vec{r}_a та \vec{r}_b при використанні співвідношення

$$\int \overline{\chi}_n \operatorname{grad}_r \chi_n d\tau_a d\tau_b = 0$$

приводить нас до рівнянь вигляду

$$\begin{aligned} \frac{h^2}{2\mu} \Delta F_n + [E - E_n + \eta_n(\vec{r})] F_n = & - \sum_m F_m(\vec{r}) \frac{h^2}{2\mu} \int \bar{\chi}_n \Delta_r \chi_m d\tau_a d\tau_b - \\ & - 2 \sum_{m \neq n} \frac{h^2}{2\mu} \text{grad} F_m(\vec{r}) \int \bar{\chi}_n \text{grad}_r \chi_m d\tau_a d\tau_b \end{aligned} \quad (52.19)$$

Ці рівняння заступають рівняння (52.1), одержані шляхом розкладу за незбуреними функціями (див. (51.10)).

Наближений розв'язок цих рівнянь можна знайти, нехтуючи знов всіма недіагональними матричними елементами, крім тих, що належать до вихідного стану. Тоді одержимо:

$$\begin{aligned} \Delta F_0 + \left\{ \frac{2\mu}{h^2} [E - E_0 + \eta_0(r)] + \int \bar{\chi}_0 \Delta_r \chi_0 d\tau_a d\tau_b \right\} F_0 = 0 \\ \Delta F_n + \left\{ \frac{2\mu}{h^2} [E - E_n + \eta_n(r)] + \int \bar{\chi}_n \Delta_r \chi_n d\tau_a d\tau_b \right\} F_n = \\ = -F_0 \int \bar{\chi}_n \Delta_r \chi_0 d\tau_a d\tau_b - 2 \text{grad} F_0 \int \bar{\chi}_n \text{grad}_r \chi_0 d\tau_a d\tau_b. \end{aligned} \quad (52.20)$$

Ці неоднорідні рівняння розв'язуються тим самим шляхом, що і рівняння системи (52.5). Не зупиняючись на детальному порівнянні методів, зауважимо, що коли збурені хвильові функції можна одержати досить точно, то цей метод повинен давати краї результації, бо взаємодія між збуреними станами до деякої міри заздалегідь включена у вихідне наближення. Цей метод має особливе значення для розгляду процесів іонізації і збудження атомів тяжкими частинками (додатні іони або мезони), коли швидкість відносного руху менша, ніж орбітальна швидкість розглядуваних атомних електронів.

Метод комплекса частинок

Розв'язання системи (52.3) при граничних умовах (51.15) і (51.16) у звичайних наближеніх методах здійснюється в припущення, що майже всі члени у правих частинах (52.3) є малими. Але в багатьох фізично важливих випадках це припущення не може мати місця — велика кількість членів V_{nm} , що характеризують взаємодію станів, є великими. Саме таке становище реалізується в багатьох ядерних реакціях.

Розглянемо зіткнення окремої частинки з більш або менш складною, яка складається з декількох частинок. Якщо в деякій області $r < R$ значна кількість членів V_{nm} не є малими, то коли бомбардуюча частинка перебуватиме в цій області, передана нею енергія швидко перерозподілиться між великим числом степенів вільності системи. Лише через певний час, внаслідок обміну енергії, на одній з них сконцентрується достатня кількість енергії, що приводить до висилання системою одної чи декількох частинок. Таким чином, на першому етапі падаюча частинка може утворювати разом з частинками складної системи єдиний збуджений комплекс, який має значний час життя (в ядерних зіткненнях — компаунд-ядро)¹.

¹Необхідність застосування методу комплекса в ядерних зіткненнях була вказана Бором (N. Bohr, Nature, 137, 344, (1936); УФН, 16, 425 (1936), а відповідна теорія вперше розроблена Френкелем (Я. И. Френкель, Sow. Phys., 9, 563 (1936) та Ландау (Л. Д. Ландау, ЖЕТФ, 7, 819, (1937))).

Збуджений комплекс буде характеризуватись системою квазістаціонарних рівнів, як кожна система, здатна до розпаду. Коли ширина цих рівнів менша за віддалю між ними і енергія падаючої частинки така, що повна енергія системи є близькою до якогось квазістаціонарного рівня комплексу, ефективний переріз повинен різко зростати – резонансний ефект.

Якщо ці умови не виконуються, резонансних ефектів не буде, і коли довжина хвилі падаючої частинки є малою у порівнянні з ефективними розмірами комплексу R , стає можливим квазікласичний розгляд.

Зіткнення з утворенням комплексу мають ще ту особливість, що завдяки тому, що частинки досить довго залишаються на близьких віддалях одна від одної, може бути великою імовірністю висилання енергії у вигляді випромінювання (γ -кванти в ядерних зіткненнях, наприклад)¹.

У ядерних реакціях ми маємо випадки з реалізацією різних умов. Так, наприклад, при зіткненнях повільних нейтронів з ядрами спостерігаються резонансні ефекти, у той час коли при діленні тяжких ядер під дією швидких нейтронів практично раєлізуються класичні умови².

В кінетиці хімічних реакцій між молекулами (коли електронні переходи не відбуваються), тобто реакцій з перерозподілом частинок, коли умови відповідають класичному наближенню, метод комплексу теж дає добре результати. У теорії швидкостей хімічних реакцій, побудованій на цій основі, метод набув назви методу переходного стану або методу активованого комплексу³.

Строге обґрунтування методу комплексу, не зв'язане з теорією збурень, основане на роботі Пайерлса і Капура⁴. Ми не будемо йти цим строгим шляхом, а використаємо метод Бете⁵, який хоч і не є строгим, але має формальну подібність до розглянутих вище наближених методів.

Розглянемо зіткнення частинки 1 з системою А, яке приводить до захоплення цієї частинки, висилання деякої іншої частинки 2 і переходу, у зв'язку з цим, системи А в іншу систему В. Для простоти будемо розглядати безспінові частинки і припустимо, що як у початковому, так і в кінцевому стані системи момент кількості руху дорівнює нулю.

Рівняння Шредінгера для нашої задачі можна записати у двох формах:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \Delta_1 + H_a(\vec{r}_a) + V_1(\vec{r}_1, \vec{r}_a) - E \right] \Psi = 0, \quad (52.21)$$

де H_a – оператор Гамільтона для внутрішніх рухів у системі А, $V_1(\vec{r}_1 \vec{r}_a)$ – енергія взаємодії, \vec{r}_1 – відносні координати, а μ_1 – приведена маса частинки

¹ У випадках зіткнення ядра з повільними нейтронами радіаційне захоплення нейтрона може мати більшу імовірність, ніж висилання частинки.

² Проблеми теорії ядерних зіткнень викладені в ряді монографій. Вкажемо на книги Н. М о т т и Г. М е с с и, loc. cit., гл. ХІІ; А. А х и е з е р и И. П о м е р а н ч у к. Некоторые вопросы теории ядра, ОГИЗ, ГИТТЛ, М.-Л. (1948); Г. Б е т е. Физика ядра, ч. II, ОГИЗ, ГИТТЛ, М.-Л. (1948); А. С. Д а в ы д о в, Теория атомного ядра Физматгиз (1958); В. В. М а л ы р о в, Основы теории атомного ядра, Физматгиз (1959).

³ Див. Е. W i g n e r, Trans. Farad. Soc., 34, 29, (1938); Г л е с с т о н, Л а й д л е р и Э й-р и н г, Теория абсолютных скоростей реакций, М. (1948).

⁴ Див. R. Peierls, R. K a r i g, Proc. Roy. Soc., A. 166, 277 (1938); E. W i g n e r, Phys. Rev., 70, 15 (1946); 70, 606 (1946); H. Feshbach, P. Peaslee, V. Weisskopf, Phys. Rev., 71, 145 (1947); А. А х и е з е р и И. П о м е р а н ч у к, ЖЭТФ, 18, 603 (1948).

⁵ Г. Б е т е. Физика ядра, ч. II, ОГИЗ, ГИТТЛ, М.-Л. (1948), §55. Н. B e t h e. G. Р л а ѡ е k, Phys. Rev., 51, 450 (1937). Наш виклад ведеться за Н. М о т т и Г. М е с с и, loc. cit., гл. VIII, §8.

1 і системи A ; або

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_2} \Delta_2 + H_b(\vec{r}_b) + V_2(\vec{r}_2, \vec{r}_b) - E \right] \Psi = 0, \quad (52.22)$$

\vec{r}_b – внутрішні координати системи B , \vec{r}_2 – відносні координати частинки 2 і системи B .

На основі теорії зіткнень з перерозподілом частинок, поданої у §51, ми одержуємо точні рівняння

$$(\Delta_1 + k_1^2)F(\vec{r}_1) = \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \int \bar{\psi}(\vec{r}_a) V_1(\vec{r}_1, \vec{r}_a) \Psi d\tau_a \quad (52.23)$$

$$(\Delta_2 + k_2^2)G(\vec{r}_2) = \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \int \bar{\varphi}(\vec{r}_b) V_2(\vec{r}_2, \vec{r}_b) \Psi d\tau_b, \quad (52.24)$$

де ψ і φ – хвильові функції вихідного стану системи A та кінцевого стану системи B , відповідно, а k_1^2 та k_2^2 дорівнюють

$$k_1^2 = \frac{2\mu_1}{\hbar^2} (E - E_a), \quad k_2^2 = \frac{2\mu_2}{\hbar^2} (E - E_b). \quad (52.25)$$

Для розв’язання рівнянь (52.23), (52.24) треба в певний спосіб апроксимувати Ψ . Якщо тепер врахувати можливість утворення комплексу, то в праві частині цих рівнянь треба підставити не $\Psi = F(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_a) + G(\vec{r}_2)\varphi(\vec{r}_b)$, а форму, яка враховує також функції комплексу.

Припустимо, що існує один невироджений рівень комплексу E_c , розташований близьче до E , ніж всі інші. Нехай повний момент кількості руху, який відповідає цьому рівню, характеризується квантовим числом l . Якщо полярна вісь спрямована за напрямком падаючих частинок, то z – компонента моменту кількості руху дорівнює нулеві, і коли $\chi_c(\vec{r}_a, \vec{r}_1)$ – хвильова функція такого стану комплексу, то можна покласти

$$\Psi = F(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_a) + G(\vec{r}_2)\varphi(\vec{r}_b) + c\chi_c(\vec{r}_a, \vec{r}_1), \quad c = const, \quad (52.26)$$

не враховуючи інших станів комплексу.

Підстановка цього виразу дає:

$$(\Delta_1 + k_1^2 - U_1)F(\vec{r}_1) = cU_{1c}(\vec{r}_1)P_l(\cos \vartheta_1) + \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \int \bar{\psi}(\vec{r}_a) V_1 \varphi(\vec{r}_b) G(\vec{r}_2) d\tau_a, \quad (52.27)$$

$$(\Delta_2 + k_2^2 - U_2)G(\vec{r}_2) = cU_{2c}(\vec{r}_2)P_l(\cos \vartheta_2) + \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \int \bar{\varphi}(\vec{r}_b) V_2 \psi(\vec{r}_a) F(\vec{r}_1) d\tau_b, \quad (52.28)$$

де

$$\begin{aligned} U_1 &= \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \int V_1 |\psi(\vec{r}_a)|^2 d\tau_a, \\ U_2 &= \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \int V_2 |\varphi(\vec{r}_b)|^2 d\tau_b, \end{aligned} \quad (52.29)$$

$$U_{1c}P_l(\cos \vartheta_1) = \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \int \bar{\psi}(\vec{r}_a) V_1 \chi_c d\tau_a,$$

$$U_{2c}P_l(\cos \vartheta_2) = \frac{2\mu_2}{h^2} \int \bar{\varphi}(\vec{r}_b) V_2 \chi_c d\tau_b. \quad (52.30)$$

Кутова залежність цих інтегралів визначається умовами, накладеними на моменти кількості руху.

Оскільки ми припускаємо, що переходи відбуваються в основному з утворенням комплексу, а не безпосередньо, можна нехтувати інтегралами в правому боці рівнянь (52.27), (52.28). (В тому ж сенсі можна вважати, що поля U_1 та U_2 , які викликають звичайне пружне розсіяння, малі в межах комплексу).

Після спрощення правих частин рівнянь (52.27), (52.28) їх розв'язок, що задовільняє необхідним граничним умовам, можна знайти за відомим методом (див. додаток №7). Одержано

$$F(\vec{r}) = \sum_s i^s (2s+1) e^{i\eta_s} f_s(r) P_s(\cos \vartheta) - k_1 c u_{1c} [i f_l(r) + h_l(r)] P_l(\cos \vartheta), \quad (52.31)$$

де $f_s(r)$ – розв'язок рівняння

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dL}{dr} \right) + \left[k_1^2 - U_1 - \frac{s(s+1)}{r^2} \right] L = 0, \quad (52.32)$$

скінчений в початку координат, з асимптотикою при $r \rightarrow \infty$:

$$f_s \sim (k_1 r)^{-1} \sin(k_1 r - \frac{1}{2}s\pi + \eta_s). \quad (52.33)$$

Функції u_{1c} та $h_l(r)$ визначаються виразами

$$u_{1c} = \int_0^\infty U_{1c}(r) f_l(r) r^2 dr, \quad (52.34)$$

$$u_{1c} h_l(r) = f_l(r) \int_r^\infty U_{1c} f_l^i r'^2 dr' + f_l^i(r) \int_r^\infty U_{1c} f_l r' dr', \quad (52.35)$$

де f_l^i – другий розв'язок рівняння (52.32) з асимптотичною формою

$$f_l^i \sim (k_1 r)^{-1} \cos \left(k_1 r - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l \right) \text{ (при } r \rightarrow \infty, h_l(r) \rightarrow f_l^i(r)). \quad (52.36)$$

У розкладі (52.31) перший член описує сукупність падаючої хвилі та хвилі, розсіяної полем U_1 , а другий член відповідає висиланню частинки комплексом.

Диференціальний переріз пружного розсіяння при цьому дорівнює

$$\sigma^{np}(\vartheta) = \left| \frac{1}{2ik_1} \sum_s (e^{2i\eta_s} - 1)(2s+1) P_s(\cos \vartheta) - (-i)^l c e^{i\eta_l} u_{1c} P_l(\cos \vartheta) \right|^2. \quad (52.37)$$

В аналогічний спосіб знаходимо

$$G(r) = -k_2 c u_{2c} [i g_l(r) + j_l(r)] P_l(\cos \vartheta). \quad (52.38)$$

Диференціальний ефективний переріз зіткнення з перерозподілом дорівнює

$$\sigma^{np}(\vartheta) = \frac{\mu_1 k_2}{\mu_2 k_1} |c|^2 |u_{2c}|^2 \{P_l(\cos \vartheta)\}^2. \quad (52.39)$$

Сталу c визначають з умови

$$\int \bar{\chi}_c(H - E)\Psi d\tau d\tau_a = 0, \quad (52.40)$$

де Ψ визначено формулою (52.26).

Оскільки $(H - E)\chi_c \simeq (E_c - E)\chi_c$, маємо

$$\int \bar{\chi}_c(H - E)c\chi_c d\tau d\tau_a \cong c(E_c - E). \quad (52.41)$$

Далі,

$$\begin{aligned} (H - E)F\psi &= \left[-\frac{h^2}{2\mu_1}(\Delta + k_1^2) + V_1(\vec{r}_1, \vec{r}_a) \right] F\psi = \\ &= -\frac{h^2}{2\mu_1} [cU_{1c}P_l(\cos \vartheta_1)\psi + U_1F\psi] + V_1F\psi. \end{aligned}$$

Як вже зазначалося, величиною U_1 в межах комплексу можна нехтувати. В такому разі,

$$\int \bar{\chi}_c(H - E)F\psi d\tau d\tau_a = -\frac{h^2}{2\mu_1} c \int \bar{\chi}_c U_{1c} P_l(\cos \vartheta_1) \psi d\tau d\tau_a + \int \bar{\chi}_c V_1 F\psi d\tau d\tau_a. \quad (52.42)$$

Другий інтеграл в правій частині знаходимо, користуючись позначенням (52.30) і формулою (52.31) для F :

$$\begin{aligned} \frac{2\mu_1}{h^2} \int \bar{\chi}_c V_1 F\psi d\tau d\tau_a &= \frac{2\mu_1}{h^2} \int \left\{ \int \bar{\chi}_c V_1 \psi d\tau_a \right\} F d\tau = \frac{2\mu_1}{h^2} \int \vec{U}_{1c}(\vec{r}_1) P_l(\cos \vartheta_1) \times \\ &\times F(\vec{r}_1) d\tau = 4\pi \left[i^l e^{i\eta_l} \bar{u}_{1c} - k_1 c \left(\frac{i|u_{1c}|^2}{2l+1} + s_l \right) \right], \end{aligned} \quad (52.43)$$

де функція s_l , зв'язана з h_l , є дійсною.

Перший інтеграл у (52.42) є дійсним і може бути включений до s_l . Аналогічним чином знаходимо

$$\frac{2\mu_2}{h^2} \int \bar{\chi}_c V_2 G\varphi d\tau d\tau_b = -4\pi k_2 c \left(\frac{i|u_{2c}|^2}{2l+1} + t_l \right), \quad (52.44)$$

де t_l – дійсне.

Збираючи члени для підстановки у формулу (52.40), одержимо з неї

$$c \left(E - E'_c + \frac{1}{2} i \Gamma_c \right) = \frac{2h^2}{\mu_1} i^l e^{i\eta_l} \bar{u}_{1c}, \quad (52.45)$$

де E'_c запроваджене замість E_c для врахування дійсних доданків з s_l та t_l , а Γ_c дорівнює

$$\Gamma_c = 4\pi h^2 \left(\frac{k_1}{\mu_1} \frac{|u_{1c}|^2}{2l+1} + \frac{k_2}{\mu_2} \frac{|u_{2c}|^2}{2l+1} \right). \quad (52.46)$$

Визначивши c , знаходимо для повного перерізу з перерозподілом частинок

$$\sigma^{nep} = \frac{\pi}{k_1^2} (2l+1) \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{(E - E'_c)^2 + \frac{1}{4}(\Gamma_1 + \Gamma_2)^2}, \quad (52.47)$$

де

$$\Gamma_1 = \frac{4\pi k_1 h^2}{\mu_1} \frac{|u_{1c}|^2}{2l+1}, \quad \Gamma_2 = \frac{4\pi k_2 h^2}{\mu_2} \frac{|u_{2c}|^2}{2l+1}. \quad (52.48)$$

Формула (52.47) була вперше виведена Брейтом та Вігнером¹. Вона має резонансний характер. По аналогії з резонансним вибранням світла величину Γ_1/h інтерпретують як імовірність висилання комплексом за одиницю часу частинки 1, а Γ_2/h як відповідну імовірність для частинки 2. Така інтерпретація передуває у згоді з формулами (52.48), бо величини u_{1c} та u_{2c} визначаються мірою перекриття функції χ_c , яка характеризує комплекс, з функцією $F\psi$ чи $G\varphi$, як і у матричних елементах, що визначають імовірність переходу. Величини Γ_1 та Γ_2 називають парціальними значеннями ширини рівнів для висилання частинок 1 та 2, оскільки повна ширина рівня $\Gamma_0 = \Gamma_1 + \Gamma_2$ є сумою членів, відповідних до різних процесів розпаду комплексу².

Виведена одночленна формула узагальнюється на випадки, коли комплекс може розпадатись не тільки шляхом висилання якої-небудь одної з двох частинок, а й будь-якої з n частинок (p -ої) комплексу, а також для будь-якого значення моменту кількості руху. Коли спінове квантове число падаючої частинки є s , а момент кількості руху системи, з якою частинка стикається, визначається квантовим числом l , то замість (52.47) одержується³

$$\sigma_p^{nep} = \frac{\pi}{k_1^2} \frac{2j+1}{(2s+1)(2l+1)} \frac{\Gamma_1 \Gamma_p}{(E - E'_c)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}, \quad (52.49)$$

де $\Gamma = \sum_{t=1}^n \Gamma_t$, а j повне квантове число комплексу.

Ми не будемо зупинятись на дальших узагальненнях і на аналізі теорії, посилаємося на вказані раніше спеціальні монографії.

Зіткнення між тяжкими частинками

При зіткненні тяжких частинок з атомами (під тяжкими частинками ми розуміємо частинки, маса яких є великою у порівнянні з масою електрона), якщо тяжка частинка розглядається як елементарна, випадок борнівського наближення має місце при тих самих умовах (виражених через швидкість частинки), що й для електронів. Це випливає із загальних умов застосовності розгляду потенціальної енергії частинки у полі атома як збурення (див. §50). Загальна формула непружного розсіяння (51.46) залишається вірною, якщо

¹G. Breit, E. Wigner, Phys. Rev., 51, 593 (1937).

²Вивід формули Брейта-Вігнера можна здійснити іншим шляхом, так що комплексні власні значення квазистаціонарних рівнів $E = E_0 - i\Gamma$ зразу вводяться в теорію і фізичний зміст величини Γ як ширини рівня є відомим. Див. напр. E. Wigner, Phys. Rev., 70, 15, 606 (1946); Л. Ландау и Е. Лифшиц, Квантовая механика, §119.

³H. Bethe. G. Plaček, Phys. Rev., 51, 450 (1937).

замість елементарного заряду підставити заряд частинки Ze і замість маси електрона m – масу частинки M :

$$\sigma^{mn} = \frac{8\pi M^2 Z^2 e^4}{k^2 h^4} \frac{dK}{K^3} |\varepsilon_{mn}|^2. \quad (52.50)$$

Ряд результатів у цьому зв'язку вимагає перегляду. Це стосується формул, виражених не через K , а через кут розсіяння ϑ , та питань, де раніше враховувалися обмінні ефекти, які тепер не мають місця. Ми не будемо проробляти відповідних перетворень здобутих раніше формул, які легко здійснити.

З різноманітних проблем, зв'язаних із зіткненнями тяжких частинок, таких, як проходження швидких тяжких частинок крізь речовину, зіткнення з передачею заряду (перезарядка) чи передачею збудження і т. д. ми зупинимось лише на теорії збудження внутрішніх рухів молекул при зіткненнях з атомами.

Обмін енергією між поступальним рухом та молекулярним коливанням

Непружні зіткнення молекул між собою та молекул з атомами, що приводять до збудження коливань ядер, та обертання молекули є найважливішим процесом при газокінетичних швидкостях молекул. Обмін енергією між поступальним рухом та молекулярним коливанням та обертанням відіграє вирішальну роль у ряді фізичних явищ. Коефіцієнт акомодації атомів газу на поверхні твердого тіла визначається імовірністю обміну енергією між атомами газу та поверхневими атомами твердого тіла, які перебувають у коливному русі. Час релаксації при обміні енергії поступального та коливального рухів при зіткненні молекул визначає вбирання ультразвуку¹. Кількість прикладів можна було би збільшити.

Теоретичний розгляд питання про імовірність зміни коливного або обертового стану двохатомної молекули внаслідок її зіткнення з атомом, звичайно обмежується лобовими зіткненнями, тобто зіткненнями, коли падаючий атом рухається вздовж прямої, яка з'єднує ядра молекули. Для таких зіткнень імовірності коливних переходів повинні бути найбільшими і математична трактовка їх є більш простою. Кvantovomehanічний розгляд такої задачі був здійснений Зинером² та Джексоном і Моттом³ на основі методу деформованих хвиль (повільні зіткнення).

Енергія взаємодії між падаючим атомом і двохатомною молекулою, розглядуваною як гармонічний осцилятор, обирається у вигляді

$$V(x - y) = C e^{-a(y-x)}, \quad (52.51)$$

де y – віддаль від падаючого атома до положення рівноваги осцилятора (молекули), x – зміщення осцилятора з цього положення рівноваги, C та a – сталі, причому вісь oy спрямована протилежно до напрямку руху падаючого атома.

¹Див. N. Kneser, Ann. d. Phys., 16, 337 (1933); М. А. Леонтович, ЖЕТФ, 6, 561 (1936).

²K. Zener, Phys. Rev., 37, 556 (1931). Тут розглядається більш простий потенціал ніж (52.51).

³I. M. Jackson. N. F. Mott. Proc. Roy. Soc., A 137, 703 (1932).

Як зазначив Френкель¹, у згаданих роботах є непослідовність у тому відношенні, що розрахунок в них базується на теорії збурень у першому наближенні, в той час коли при розкладі (52.51) в ряд за степенями малої величини ax зберігаються члени другого порядку малості. Ці члени ведуть до появи величин того ж порядку, як і члени першого порядку малості у другому наближенні теорії збурень. Ми викладемо покращений варіант теорії, здійснений за нашою пропозицією Гайдо².

Рівняння Шредінгера в нашому випадку має вигляд:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + 2\pi^2 M\nu^2 x^2 + V(x-y) - E \right] \Psi = 0, \quad (52.52)$$

де m – зведена маса всієї системи молекула + атом, а M – зведена маса молекули. Будемо шукати розв'язок у вигляді розкладу по власних функціях гармонічного осцилятора $\psi_p(x)$:

$$\Psi = \sum_p f_p(y) \psi_p(x). \quad (52.53)$$

Якщо початковий стан осцилятора описується функцією $\psi_n(x)$, то на функції $f_p(x)$ накладаються такі асимптотичні умови:

$$\text{при } y \rightarrow \infty \begin{cases} f_n \sim e^{-ik_n y} + A_n e^{ik_n y} \\ f_p \sim A_p e^{ik_p y} \quad (p \neq n), \end{cases} \quad (52.54)$$

які відбивають факт, що на великих віддалях від молекули атоми описуються плоскими хвильами. Тут k_n і k_p хвильові вектори падаючої та відбитої хвиль. Імовірність переходу осцилятора зі стану n до стану p при зіткненні з атомом визначається формулою

$$P_{np} = \frac{k_p}{k_n} |A_p|^2. \quad (52.55)$$

Рівняння для функції $f_p(y)$ здобувається відомим нам шляхом і має вигляд

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} + k_p^2 \right) f_p(y) = \sum_r f_r(y) U_{rp}(y), \quad (52.56)$$

де

$$U_{rp}(y) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} V(x-y) \psi_r(x) \bar{\psi}_p(x) dx = X_{rp} U(y) \quad (52.57)$$

при

$$X_{rp} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ax} \psi_r(x) \bar{\psi}_p(x) dx \quad (52.58)$$

$$U(y) = \frac{2mC}{\hbar^2} e^{-ay}. \quad (52.59)$$

¹ Я. И. Френкель, УФН, 20, 84 (1938).

² Р. П. Гайдо, Физич. сборн. Львов. ун-та, 1(6), 54 (1955).

Розкладаючи X_{rp} в ряд по степенях $a\tau$ (ми вважаємо, що a мале у порівнянні з амплітудою коливань осцилятора), бачимо, що за порядком величини

$$X_{rr} = 1, \quad X_{r,r\pm 1} \sim a\tau, \quad X_{r,r\pm 2} \sim (a\tau)^2, \quad (52.60)$$

де τ – область, у якій $\psi_p(x)$ є суттєво відмінним від нуля. Отже, недіагональні матричні елементи енергії взаємодії є малими у порівнянні з діагональними, причому порядок малості дорівнює різниці індексів і метод деформованих хвиль є обґрунтованим.

Покладемо тепер

$$f_n(y) = f_n^{(0)}(y) + f_n^{(1)}(y) + \dots \quad (52.61)$$

$$f_p(y) = f_p^{(1)}(y) + f_p^{(2)}(y) + \dots \quad (52.62)$$

Ми побачимо, що, обмежуючись першим наближенням (першим членом у ряді (52.62)), доцільно враховувати у рівнянні (52.56) матричні елементи $U_{r,r\pm 1}$, які приводять до переходів першого порядку ($n \rightarrow n \pm 1$). Якщо ж брати до уваги елементи $U_{r,r\pm 2}$, що є необхідним для врахування переходів ($n \rightarrow n \pm 2$), то в розкладі (52.62) не можна нехтувати членом $f_p^{(2)}$. Таким чином, одержуємо в першому і в другому наближеннях

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} + k_p^2 - U_{pp} \right) f_p^{(1)}(y) = U_{np}(y) f_n^0(y), \quad (p = n \pm 1), \quad (52.63)$$

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} + k_p^2 - U_{pp} \right) f_p^{(2)}(y) = U_{np}(y) f_n^0(y) + \sum_{r=p\pm 1} U_{rp}(y) f_r^{(1)}(y), \quad (p = n \pm 2). \quad (52.64)$$

Зауважимо, що в сумі

$$\sum_{r=p\pm 1} f_r^{(1)} U_{rp}(y) = U_{n\pm 3, n\pm 2} f_{n\pm 3}^{(1)} + U_{n\pm 1, n\pm 2} f_{n\pm 1}^{(1)}$$

перший член можна відкинути, бо $f_p^{(1)}$ – першого порядку тільки для $p = n \pm 1$.

Нехай тепер F_m означає розв'язок рівняння

$$\left[\frac{d^2}{dy^2} + k_m^2 - U(y) \right] F_m(y) = 0 \quad (52.65)$$

з асимптотикою

$$F_{m y \rightarrow \infty} \rightarrow \cos(k_m y + \eta), \quad F_{m y \rightarrow -\infty} \rightarrow 0, \quad (52.66)$$

де η – стала. Тоді рівняння (52.63) розв'язується підстановкою

$$f_p^{(1)}(y) = \varphi(y) F_p(y)$$

і ми одержуємо

$$f_{n\pm 1}^{(1)} = 2F_{n\pm 1} \int_{\alpha}^y \frac{dy'}{[F_{n\pm 1}]^2} \int_{-\infty}^{y'} U_{n,n\pm 1} F_n F_{n\pm 1} dy'' \quad (52.67)$$

$$f_{n\pm 1}^{(1)} \Big|_{y \rightarrow \infty} \sim e^{i(k_{n\pm 1}y + \eta)} \frac{2}{ik_{n\pm 1}} \int_{-\infty}^{\infty} U_{n,n\pm 1} F_{n\pm 1} dy. \quad (52.68)$$

Рівняння (52.64) відрізняється від (52.63) лише правою частиною і в аналогочний спосіб ми можемо записати асимптотичну форму $f_{n\pm 2}^{(1)}$ при великих y

$$f_{n\pm 2}^{(2)} \sim \frac{1}{ik_{n\pm 2}} e^{i(k_{n\pm 2}y + \eta)} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} 2U_{n,n\pm 2} F_n F_{n\pm 2} dy + \int_{-\infty}^{\infty} U_{n\pm 1,n\pm 2} f_{n\pm 1}^{(1)} F_{n\pm 2} dy \right\}, \quad (52.69)$$

де $f_{n\pm 1}^{(1)}$ нам уже відоме.

Беручи до уваги,, що матричні елементи $X_{n,n\pm 1}$, $X_{n,n\pm 2}$ після розкладу e^{ax} в ряд зводяться до відомих матричних елементів x та x^2 , вирахуваних за допомогою власних функцій гармонічного осцилятора, ми одержуємо достаточно для імовірності переходу $n \rightarrow n \pm 2$

$$\begin{aligned} P_{n,n\pm 2} = & \frac{a^4 C^2}{h^2 \pi^2 \nu^2 k_n k_{n\pm 2}} \left(\frac{m}{M} \right) (n \pm 1)(n + 1 \pm 1) \left| \left\{ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay} F_n F_{n\pm 2} dy + \right. \right. \\ & \left. \left. + \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-ay} F_{n\pm 1} F_{n\pm 2} \int_{\alpha}^y \frac{dy'}{[F_{n\pm 1}]^2} \int_{-\infty}^{y'} dy'' e^{-ay''} F_n F_{n\pm 1} \right\} \right|^2, \end{aligned} \quad (52.70)$$

а для імовірності $P_{n,n\pm 1}$:

$$P_{n,n\pm 1} = \frac{4a^2 C^2 m^2}{h^3 \pi \nu M k_n k_{n\pm 1}} \left(n + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay} F_n F_{n\pm 1} dy \right|^2. \quad (52.71)$$

Врахування лише першого члена у фігурній дужці формулі (52.70) приводить до формул, одержаних Джексоном і Моттом. Якщо позначити

$$q_m = \frac{2k_m}{a} = \frac{2mv_m}{ah}$$

то, як легко переконатись,

$$F_n(y) = \left(\frac{q_m s h \pi q_m}{\pi} \right) K_{iq_m}(y),$$

де K_{iq_m} – функція Бесселя уявного порядку iq_m . Нескладні обчислення дозволяють записати $P_{n,n\pm 1}$ у вигляді

$$P_{n,n\pm 1} = \frac{16\pi^3 m^2 \nu}{a^2 h M} \left(n + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \frac{\operatorname{sh} \pi q \operatorname{sh} \pi q'}{(\operatorname{ch} \pi q - \operatorname{ch} \pi q')^2}, \quad (52.72)$$

де q зв'язане зі швидкістю атома перед зіткненням, а q' – зі швидкістю атома після зіткнення. Аналіз цього виразу дозволяє з'ясувати залежність імовірності переходу від зміни енергії поступального руху $\Delta E = 2\pi h\nu = h\omega$

(при $p = n \pm 1$). Виявляється, що імовірність обміну енергією поступального і коливного рухів зменшується із збільшенням кванта $\hbar\omega$ і зростає із збільшенням швидкості падаючого атома. Імовірність зміни енергії при переході $n \rightarrow n \pm 2$ значно менша, ніж у переходах $n \rightarrow n \pm 1$. Це показує, що обмін енергією між поступальним та коливним рухом є утрудненим. Цей факт саме і пояснює дисперсію та вирання ультразвуку в газах.

У зв'язку з математичною громіздкістю методу доцільно відшукати більш простий засіб розв'язання проблеми. Ми опишемо такий спрощений метод, який ілюструє можливості використання штучних засобів при певних формах потенціалу¹

Будемо розглядати хвильове рівняння

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 + V(x, y) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (52.73)$$

де $V(x, y) = Ce^{-a(y-x)}$.

Запровадимо енергію $V_0 = Ce^{-ay}$, яка описує взаємодію падаючого атома з молекулою при відсутності коливань останньої, і різницю

$$V(x, y) - V_0(y) \quad (52.74)$$

розглядатимо як мале збурення.

Основне рівняння розв'язується методом варіації параметрів

$$\Psi = \sum_p a_p(t) \psi_p^0, \quad (52.75)$$

де

$$\psi_p^0 = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_x + E_y)t} \varphi_p(x) \chi_p(y) \quad (52.76)$$

є розв'язком «незбуреного рівняння»

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 + V_0(y) \right] \Psi^0 = i\hbar \frac{\partial \Psi^0}{\partial t}. \quad (52.77)$$

Для простоти застосування теорії збурень ми можемо уявити, що при $y = D$ існує потенціальна стіна (тоді ми матимемо задачу з дискретним спектром) і в кінці перейти до границі $D \rightarrow \infty$. Як легко бачити, функції $\varphi_n(x)$ і $\chi_n(y)$ задовільняють рівнянням

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 \varphi_n}{dx^2} + \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 \varphi_n(x) = (E_x)_n \varphi_n(x) \quad (52.78)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \chi_n}{dy^2} + V_0(y) \chi_n(y) = (E_y)_n \chi_n(y). \quad (52.79)$$

Перше рівняння є рівнянням для лінійного гармонічного осцилятора, і функції φ_n та власні значення $(E_x)_n$, таким чином, добре відомі. Друге рівняння легко перетворити підстановкою

$$z = \frac{2B}{a} e^{-1/2ay}, \quad B = \frac{2m}{\hbar^2} C. \quad (52.80)$$

¹ А. Е. Глауберман, ЖЭТФ, 23, 182 (1952).

Тоді одержимо

$$\frac{d^2\chi_n(z)}{dz^2} + z^{-1} \frac{d\chi_n(z)}{dz} - \left(1 - \frac{k_n^2}{z^2}\right) \chi_n(z) = 0, \quad (52.81)$$

де

$$k_n^2 = \frac{8m}{a^2 h^2} (E_y)_n. \quad (52.82)$$

Це рівняння є рівнянням Бесселя уявного порядку ik_n і уявного аргументу. Розв'язок його відомий:

$$\chi_z = AK_{ik_n}(z) = A \left\{ \frac{\pi e^{-k_n \pi/2}}{2 \sin ik_n \pi} J_{-ik_n}(iz) - \frac{\pi e^{k_n \pi/2}}{2 \sin ik_n \pi} J_{ik_n}(iz) \right\}.$$

Функції $K_{ik_n}(z) \rightarrow 0$ при $y \rightarrow -\infty$ і $K_{ik_n}(z) \rightarrow \cos(\alpha y + \beta)$ при $y \rightarrow \infty$, що відповідає руху атома до молекули з боку $y > 0$. Обчислення легко проводяться до кінця і ми одержуємо результати у формі, придатній для порівняння з досвідом¹.

Закінчуєчи на цьому розгляд питань теорії атомних зіткнень, зауважимо, що загальні методи теорії за останні роки збагатилися ідеями, що народилися в квантовій теорії поля та в результаті розвитку варіаційних методів².

¹ А. Е. Глауберман и В. И. Дорогань, ЖЭТФ, 23, 430 (1952).

² Ми не можемо обговорювати цих проблем в межах підручника. Вкажемо на книгу Ю. Н. Демкова, Вариационные принципы в теории столкновений, Физматгиз, М. (1958). Зауважимо, що загальна теорія переносу енергії при зіткненнях в квазікласичному наближенні була створена Ландау ще у 1932 році. Л. Ландау, Sow. Phys., 1, 41 (1932).

МАТЕМАТИЧНІ ДОДАТКИ

№ 1. Про теорію гільбертових просторів

У матричному представленні квантової механіки матриці Борна — Гейзенберга є нескінченими і їх можна розглядати як оператори, що відображають простір з нескінченим числом вимірів самого на себе. З другого боку, всяка функція непереривних змінних і, зокрема, хвильова функція квантової механіки $\psi(x)$ може бути представлена вектором функціонального простору, число вимірів якого теж нескінченне. Оператори, що діють на хвильові функції і перетворюють їх у інші функції, викликають відображення цього простору самого на себе. Саме ця аналогія, на яку вказував ще Гільберт, лежить в основі доказу еквівалентності методу Шредінгера і матричної механіки Борна—Гейзенберга.

Між двома цими просторами є відміна. Матриці Гейзенберга діють в просторі, число вимірів якого є зліченним, а функціональний простір має потужність континууму. Ця відміна, однак, є більш уявною, ніж дійсною.

Інтеграл Лебега

Для того, щоб скласти уявлення про теорію функціональних гільбертових просторів, зручно оперувати з так званим інтегралом Лебега. Інтеграл Лебега існує для всякої обмеженої функції, в той час коли звичайний означений інтеграл (Рімана) існує при задоволенні ряду умов, що накладаються на функцію.

Побудова інтеграла Лебега спирається на поняття міри точкової множини. Розглянемо множину точок на відрізку $a \leq x \leq b$. Якщо множина заповнює інтервал $\alpha \leq x \leq \beta$, який лежить всередині відрізку (a, b) , то за міру цієї множини приймають довжину $\beta - \alpha$. Якщо множина заповнює скінченну, або зліченну сукупність інтервалів, що не перетинаються, то її називають відкритою, а множину, що залишається після вилучення відкритої множини з відрізку $a \leq x \leq b$, — замкненою.

За міру відкритої множини приймають суму довжин інтервалів, що входять до її складу, а мірою замкненої множини вважають різницю між довжиною відрізку (a, b) і мірою вилученої відкритої множини.

Умовимось говорити, що множина A покриває множину B , якщо всі точки B належать до A (коли B є частиною A). Будемо називати зовнішньою мірою множини A точну нижню границю мір всіх відкритих множин, що покривають її. Внутрішньою мірою вважатимемо — точну верхню границю мір замкнених множин, які покриваються множиною A . Можна довести, що внутрішня міра не перевищує зовнішньої. Множина зв'ється вимірною, коли співпадають її зовнішня та внутрішня міри. Поняття міри точкової множини, розташованої на відрізку, узагальнює поняття довжини, відповідно поняття міри поширюється на точкові множини, розташовані у багатовимірних просторах, де воно виступає як узагальнення відповідних «обсягів».

Множина з мірою, рівною нулеві, — це множина, яку можна покрити відкритими множинами як завгодно малої міри. Якщо говорять, що деяка властивість має місце *майже всюди*, це означає, що вона може не мати місця лише на множині з мірою нуль. Міру множини A ми будемо записувати як μ_A .

Після короткого вступу з теорії множин перейдемо до визначення інтеграла Лебега.

Звичайне визначення інтеграла є

$$\int_a^b f(x)dx = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \sum_{k=1}^n f(\xi_k)(x_k - x_{k-1}), \quad (\text{д.1.1})$$

де λ — максимальна різниця з $(x_k - x_{k-1})$, а ξ_k — деякі середні точки інтервалів (x_k, x_{k-1}) , як це показано на рис. 44.

Наближена рівність

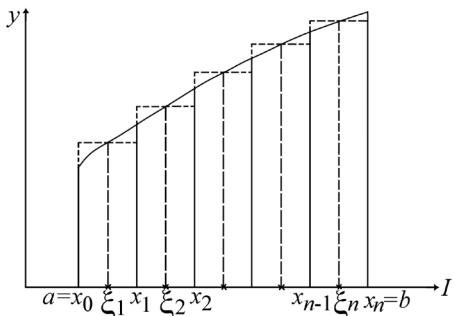


Рис. 44.

$$\int_a^b f(x)dx \cong \sum_{k=1}^n f(\xi_k)(x_k - x_{k-1}) \quad (\text{д.1.2})$$

при досить великому n добре виконується, коли $f(x)$ змінюється не дуже швидко. Якщо ж $f(x)$ швидко коливається, ми одержимо різні результати при різному виборі точок ξ_k .

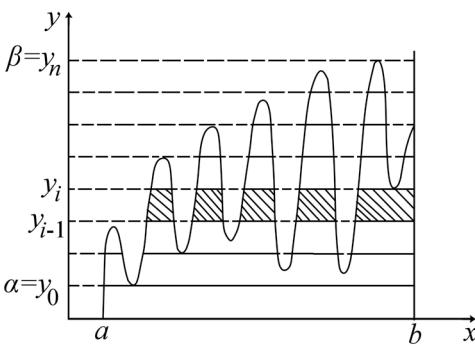


Рис. 45.

У цьому разі краще провести іншу побудову. Площу розбивають на фігури, що нагадують прямокутники з малими висотами, розташовані в горизонтальних смугах між прямими $y = y_{i-1}$ та $y = y_i$ ($i = 1,..n$).

Приймемо за основи цих «прямокутників» сторони, що лежать на верхньому краю смуги ($y = y_i$). Сума відповідних площ приблизно дорівнює добутку висоти $y_i - y_{i-1}$ на суму довжин основ.

У кожній точці основи $f(x) \geq y_i$, так що суму основ можна вважати

множиною значень x , у яких $f(x) \geq y_i$, а суму довжин основ як міру цієї множини. Площа частини фігури, яка лежить в смузі $y_{i-1} < y < y_i$ наближено дорівнює $\mu_i(y_i - y_{i-1})$, а площа всієї фігури $\approx \mu_0 y_0 + \sum_{i=1}^n \mu_i(y_i - y_{i-1})$.

Якщо границя

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \left\{ \mu_0 y_0 + \sum_{i=1}^n \mu_i(y_i - y_{i-1}) \right\}, \quad (\text{д.1.3})$$

де $\lambda = \max(y_i - y_{i-1})$, існує, то ця границя звуться інтегралом Лебега функції $f(x)$ на відрізку (a, b) .

У загальнюючи пророблену побудову на функції, не обов'язково неперевині, ми маємо, що інтеграл Лебега визначається так:

$$\int_a^b f(x)dx = \lim_{\max(y_i - y_{i-1}) \rightarrow 0} \left\{ \mu_0 y_0 + \sum_{i=1}^n \mu_i(y_i - y_{i-1}) \right\}, \quad (\text{д.1.4})$$

де μ_i — міра множини значень x , для яких $f(x) \geq y_i$, а $\alpha = y_0$ та $\beta = y_n$ числа, між якими лежать всі значення $f(x)$.

Аналогічно визначається інтеграл Лебега для функцій багатьох змінних. Можна довести, що інтеграл Лебега від обмеженої функції завжди існує.

Ми припускали, що для довільного C множина значень x , для яких $f(x) \geq C$, вимірна. Інакше інтеграл Лебега губить зміст. У зв'язку з тим, що коли існує інтеграл у звичайному розумінні, він співпадає з інтегралом Лебега, ми вживаємо звичайні позначення інтеграла. Інтеграл Лебега можна визначити і для необмеженої функції. Основні властивості звичайного інтеграла Рімана мають місце і для інтеграла Лебега. Інтеграл Лебега як від дійсної, так і від комплексної функції завжди абсолютно збіжний¹.

Збіжність у середньому

Розглянемо сукупність функцій, що набирають комплексні значення, визначені майже всюди в скінченній області Ω m -мірного евклідового простору, які є квадратично інтегрувальними, і умовимось вважати, що дві функції збігаються, коли вони збігаються майже всюди у Ω . Будемо говорити, що послідовність квадратично інтегрувальних у Ω функцій $\varphi_n(p)$ збігається в середньому до квадратично-інтегруальної функції $\varphi(p)$, коли

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{\Omega} |\varphi_n(p) - \varphi(p)|^2 d\Omega = 0. \quad (\text{д.1.5})$$

Якщо $\varphi_n(p)$ в Ω рівномірно збігається до $\varphi(p)$, то $\varphi_n(p)$ збігається до $\varphi(p)$ також і в середньому, але зворотне невірне. Послідовність, яка збігається в середньому, може збігатись нерівномірно і може не збігатись ні в одній точці. Можна довести, що послідовність функцій не може збігатись в середньому до двох різних функцій. Нехай $\varphi_n(p)$ збігається в середньому до $\varphi(p)$. Маємо²

$$\begin{aligned} |\varphi_k(p) - \varphi_n(p)|^2 &= |[\varphi_k(p) - \varphi(p)] - [\varphi_n(p) - \varphi(p)]|^2 \leqslant \\ &\leqslant 2|\varphi_k(p) - \varphi(p)|^2 + 2|\varphi_n(p) - \varphi(p)|^2. \end{aligned}$$

Інтегруючи цю нерівність та покладаючи $n \rightarrow \infty$, $k \rightarrow \infty$, одержимо

$$\lim_{k,n \rightarrow \infty} \int_{\Omega} |\varphi_k(p) - \varphi_n(p)|^2 d\Omega = 0, \quad (\text{д.1.6})$$

що є необхідною умовою збіжності $\varphi_n(p)$ в середньому. Існує теорема Ріса—Фішера, яка доводить, що ця умова є достатньою. Можна довести важливу теорему, яка каже, що коли послідовність збігається в середньому, то середні значення членів послідовності збігаються до відповідного середнього значення граничної функції (під середнім значенням функції $\varphi(p)$ в області

¹Див. С. Г. Михлин, Прямые методы в математической физике, ГИТГЛ, М.-Л., 1950, гл. I.

²Ця нерівність доводиться так:

$$|a \pm b|^2 \leq |a + b|^2 + |a - b|^2 = (a + b)(\bar{a} + \bar{b}) + (a - b)(\bar{a} - \bar{b}) = 2|a|^2 + 2|b|^2.$$

Ω ми розумімо $\frac{1}{\mu_\Omega} \int_{\Omega} \varphi(p) d\Omega$. Ця теорема є важливою для фізики тому, що вимірювання дають не значення величини в точці, а середні значення на малому інтервалі. Математичні методи дають нам можливість наблизитись до шуканої величини в середньому, що практично достатньо.

Визначення гільбертового простору

Розглянемо множину функцію, означених у скінченній області Ω , таких, що коли множина містить функції $\varphi(p)$ та $\psi(p)$, то вона містить також функцію $a\varphi(p) + b\psi(p)$, де a та b — довільні комплексні сталі. Такі множини називаються лінійними (лінеали). Наприклад, множина квадратично інтегрувальних у Ω функцій є лінеалом.

Лінеал називається функціональним гільбертовим простором, якщо кожній парі функцій φ та ψ , що належать до лінеалу, можна привести у відповідність число (φ, ψ) , яке задовільняє таким аксіомам:

$$A. (a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2, \psi) = a_1(\varphi_1, \psi) + a_2(\varphi_2, \psi),$$

де $\varphi_1, \varphi_2, \psi$ — елементи лінеалу, а a_1 та a_2 — сталі,

$$B. (\varphi, \psi) = (\overline{\psi}, \varphi),$$

$$C. (\varphi, \varphi) \geq 0,$$

$$D. \text{ якщо } (\varphi, \varphi) = 0, \text{ то } \varphi(p) \equiv 0.$$

Функції, що входять у гільбертів простір, називаються елементами або точками гільбертового простору (Г. П.). Число (φ, ψ) називається скалярним добутком елементів φ та ψ .

З аксіом A та B випливає, що

$$(\varphi, \lambda\psi) = \bar{\lambda}(\varphi, \psi), \quad (\text{д.1.7})$$

де λ — комплексне число. Величина $(\varphi, \varphi)^{\frac{1}{2}} \geq 0$ звуться нормою елемента φ і позначається так: $(\varphi, \varphi)^{\frac{1}{2}} = \|\varphi\|$. Говорять, що задання $\|\varphi\|$ визначає метрику у Г. П. Поняття норми є узагальненням поняття довжини вектора у звичайному евклідовому просторі. Елемент, норма якого дорівнює одиниці, звуться нормованим.

Як приклад Г. П. візьмемо простір $L_2(\Omega)$. Розглянемо множину функцій, визначених майже всюди в Ω і квадратично інтегрувальних у Ω . Ця множина є лінеалом. Визначимо на цьому лінеалі скалярний добуток в такий спосіб:

$$(\varphi, \psi) = \int_{\Omega} \varphi(p)\overline{\psi}(p) d\Omega. \quad (\text{д.1.8})$$

Цей інтеграл існує, бо з властивостей інтеграла Лебега випливає, що коли $|f(x)| \leq \varphi(x)$, $\varphi(x)$ — інтегрувальна, то $f(x)$ — теж інтегрувальна, а тут, як легко бачити, $|\varphi\psi| \leq \frac{1}{2}(|\varphi|^2 + |\psi|^2)$.

Запропоноване означення (д.1.8) задовільняє аксіомам А, В, С. Воно задовільняє також і D , якщо вважати тотожними дві функції, що співпадають

майже всюди. Таким чином, визначивши скалярний добуток, ми перетворили лініал у гільбертів простір $L_2(\Omega)$. Ми не маємо змоги більш докладно розвинути теорію і обмежимось викладенням¹.

№ 2. Нерівність Буняковського — Шварца

Розглянемо дві функції f_1 та f_2 , для яких інтеграл $\int f_1 f_2 d\tau$ існує і не дорівнює нулю. Нехай μ — деяке комплексне число, а ν — довільне дійсне число, тоді

$$\int (\overline{f_1 - \nu \bar{\mu} f_2})(f_1 - \nu \bar{\mu} f_2) d\tau \geq 0. \quad (\text{д.2.1})$$

Розкриваючи дужки та інтегруючи окремі члени, маємо

$$\int |f_1|^2 d\tau - \nu \mu \int \overline{f_2} f_1 d\tau - \nu \bar{\mu} \int \overline{f_1} f_2 d\tau + \nu^2 |\mu|^2 \int \overline{f_2} f_2 d\tau \geq 0, \quad (\text{д.2.2})$$

або

$$\int |f_1|^2 d\tau - 2\nu \operatorname{Re} \left[\mu \int \overline{f_1} f_2 d\tau \right] + \nu^2 |\mu|^2 \int |f_2|^2 d\tau \geq 0.$$

Одержаній вираз є квадратним трьохчленом відносно ν , який задовольняє умові невід'ємності при всіх дійсних значеннях аргументу ν , з чого випливає, що його дискримінант недодатний

$$\left\{ \operatorname{Re} \left[\mu \int \overline{f_1} f_2 d\tau \right] \right\}^2 - |\mu|^2 \int |f_1|^2 d\tau \cdot \int |f_2|^2 d\tau \leq 0. \quad (\text{д.2.3})$$

Ця нерівність має місце при будь-якому μ і ми можемо покласти

$$\mu = \frac{\left| \int \overline{f_1} f_2 d\tau \right|}{\int \overline{f_1} f_2 d\tau}, \quad (\text{д.2.4})$$

що є можливим, бо, за умовою, $\int \overline{f_1} f_2 d\tau \neq 0$. Тоді $|\mu| = 1$. Далі, при нашому виборі μ , величина

$$\mu \int \overline{f_1} f_2 d\tau = \left| \int \overline{f_1} f_2 d\tau \right|$$

є дійсною (додатною) і співпадає зі своєю реальною частиною. Отже,

$$\operatorname{Re} \left\{ \mu \int \overline{f_1} f_2 d\tau \right\} = \mu \int \overline{f_1} f_2 d\tau = \left| \int \overline{f_1} f_2 d\tau \right| \quad (\text{д.2.5})$$

і ми приходимо, на підставі (д.2.3), до нерівності Буняковського—Шварца

$$\left| \int \overline{f_1} f_2 d\tau \right|^2 \leq \int |f_1|^2 d\tau \int |f_2|^2 d\tau. \quad (\text{д.2.6})$$

Зауважимо, що коли $\int \overline{f_1} f_2 d\tau = 0$, ця нерівність очевидна.

¹Див. багато разів цитовану книгу Н е й м а н а . Математичний виклад питань теорії гільбертових просторів і теорії операторів в них можна знайти, наприклад, в книзі Ф. Р ис с а и Б. С е к е ф а л ь в и - Н а д ь , Лекции по функциональному анализу, ИЛ, М. (1954).

№ 3. Поліноми Чебишева — Ерміта

Поліномами Чебишева — Ерміта називаються поліноми, які є розв'язками рівняння

$$\frac{d^2F}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dF}{d\xi} + 2nF = 0. \quad (\text{д.3.1})$$

При цілому n вони позначаються $H_n(\xi)$. Покажемо передусім, що поліном Чебишева—Ерміта може бути представлений у формі

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \quad (\text{д.3.2})$$

(див.8.38). Легко бачити, що вираз у правій частині (д.3.2) є поліномом, старший член якого $(2\xi)^n$. Оскільки рівняння (д.3.1) має лише один розв'язок у вигляді полінома, то нам залишається довести, що (д.3.2) задовільняє рівняння (д.3.1).

Покажемо це в такий спосіб. Функція $y = e^{-\xi^2}$ задовільняє рівнянню

$$y' + 2\xi y = 0.$$

Диференціюючи це рівняння $n + 1$ раз, одержимо

$$z'' + 2\xi z' + (2n + 2)z = 0, \quad z = y^{(n)} = \frac{d^n y}{d\xi^n}.$$

Поклавши тепер

$$w = e^{\xi^2} z = e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2},$$

одержимо для w рівняння

$$w'' - 2\xi w' + 2nw = 0, \quad (\text{д.3.3})$$

що й треба було довести.

Продиференціюємо тепер по ξ рівняння для поліномів Ч. Е. (д.3.1):

$$\frac{d^2 H_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n}{d\xi} + 2nH_n = 0,$$

одержимо

$$\frac{d^2 H'_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH'_n}{d\xi} + (2n - 2)H'_n = 0. \quad (\text{д.3.4})$$

Отже, поліном H'_n задовільняє тому самому рівнянню, що й H_{n-1} , і може відрізнятись від H_{n-1} лише сталим множником. Цей множник визначається з простих міркувань. Оскільки старший член в H'_n є $2n(2\xi)^{n-1}$, а у H_{n-1} він дорівнює $(2\xi)^{n-1}$, маємо рівність

$$\frac{dH_n}{d\xi} = 2nH_{n-1}.$$

З другого боку, диференціюючи вираз (д.3.2), маємо рівність

$$\frac{dH_n}{d\xi} = 2\xi H_n - H_{n+1}.$$

Звідси, порівнюючи два останні вирази, одержуємо рекурентні формули

$$H_{n+1} - 2\xi H_n + 2nH_{n-1} = 0 \quad (\text{д.3.5})$$

(див. §8).

№ 4. Теорія сферичних функцій

Сферичні функції є розв'язками рівняння

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y_l}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y_l}{\partial \varphi^2} + l(l+1)Y_l = 0, \quad (\text{д.4.1})$$

де ціле число $l = 0, 1, 2, \dots$ визначає порядок сферичної функції Y_l . Будемо розв'язувати рівняння (д.4.1) в такий спосіб. Y_l буде власною функцією оператора m_z , коли задовольняються рівняння

$$-ih \frac{\partial Y_l}{\partial \varphi} = m_z Y_l,$$

розв'язком якого є

$$Y_l(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) e^{\frac{im'_z}{\hbar} \varphi}.$$

З вимоги однозначності Y_l випливає, що $m'_z = mh$ ($m = 0, \pm 1, \dots$) (див. §5 (5.45), (5.46) та §13 (13.17)).

Підстановка цього виразу у (д.4.1) дає рівняння для $\Theta(\vartheta)$

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \Theta + l(l+1)\Theta = 0,$$

або

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right] - \frac{m^2}{1-x^2} \Theta + l(l+1)\Theta = 0, \quad (\text{д.4.2})$$

де покладено $x = \cos \vartheta$. Особливими точками цього рівняння є $x = \pm 1$, бо якщо його розв'язати відносно другої похідної, то коефіцієнти в цих точках обертаються в безмежність.

Якщо розглядати l як невідомий параметр, то можна довести, що рівняння (д.4.1) має розв'язок скінчений при $x = \pm 1$, лише тоді, коли l є цілим числом¹. Таким чином, сферичні функції є єдиним розв'язком рівняння (д.4.1), що задовольняють умовам, яким повинна задовольняти власна функція оператора m^2 (див. §13).

Знайдемо розв'язки (д.4.1) при цілому l . Розглянемо спочатку випадок $m = 0$. Покладемо $y = (x^2 - 1)^l$, тоді

$$\frac{y'}{y} = \frac{2lx}{x^2 - 1},$$

або

$$(1-x^2) \frac{dy}{dx} + 2lxy = 0.$$

¹Див., наприклад, В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. III, ч. 2, §136, М., ГИТГЛ, (1956).

Продиференціємо це рівняння $k + 1$ разів по x та покладемо

$$z = \frac{d^k y}{dx^k} = \frac{d^k}{dx^k} (x^2 - 1)^l.$$

Тоді

$$(1 - x^2) \frac{d^2 z}{dx^2} - (2k - 2l + 2)x \frac{dz}{dx} + (2l - k)(k + 1)z = 0. \quad (\text{д.4.3})$$

Якщо покласти тут $k = 1$, то одержимо рівняння, яке збігається з (д.4.2) при $m = 0$:

$$(1 - x^2) \frac{d^2 z}{dx^2} - 2x \frac{dz}{dx} + l(l + 1)z = 0. \quad (\text{д.4.4})$$

Розв'язок такого рівняння, що обертається в одиницю при $x = 1$, називається поліномом Лежандра $P_l(x)$ ¹ і дорівнює

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (\text{д.4.5})$$

Зробимо тепер у рівнянні (д.4.2) підстановку

$$\Theta = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} v.$$

Для функції v одержимо рівняння

$$(1 - x^2) \frac{d^2 v}{dx^2} - (2m + 2)x \frac{dv}{dx} + (l - m)(l + m + 1)v = 0. \quad (\text{д.4.6})$$

При іншій підстановці:

$$\Theta = (1 - x^2)^{-\frac{m}{2}} w.$$

одержимо, в свою чергу,

$$(1 - x^2) \frac{d^2 w}{dx^2} + (2m - 2)x \frac{dw}{dx} + (l + m)(l - m + 1)w = 0, \quad (\text{д.4.7})$$

що відрізняється знаком перед m від (д.4.6). Обидва рівняння (д.4.6) та (д.4.7) є такого типу, як (д.4.3). Перше з них одержується з (д.4.3) при $k = l + m$, а друге — при $k = l - m$. На цій підставі маємо

$$v = c_1 \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l,$$

$$w = c_2 \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} (x^2 - 1)^l.$$

Прирівнюючи вирази для Θ , визначені через v та w , одержимо

$$c_1 (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l = c_2 (1 - x^2)^{-\frac{m}{2}} \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} (x^2 - 1)^l. \quad (\text{д.4.8})$$

¹Див. В. И. Смирнов, loc. cit., §102.

Для того, щоб знайти відношення c_1/c_2 , досить у (д.4.8) покласти якесь певне значення x . Обчислення дає

$$c_1(l+m)! = c_2(-1)^m(l-m)!.$$

Якщо обрати

$$c_1 = \frac{1}{2^l l!},$$

то одержимо

$$c_2 = \frac{1}{2^l l!} (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!}. \quad (\text{д.4.9})$$

Відповідні розв'язки позначають $P_l^m(x)$.

Отже, функції¹

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \frac{(x^2-1)^l}{2^l l!}, \quad (\text{д.4.10})$$

або

$$P_l^m(x) = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} (1-x^2)^{-\frac{m}{2}} \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} \frac{(x^2-1)^l}{2^l l!}, \quad (\text{д.4.11})$$

є розв'язками рівняння (д.4.2), скінченими при $x = \pm 1$. Останні формули визначають функцію $P_l^m(x)$ як для додатних, так і для від'ємних m . Порівняння обох формул дає

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x). \quad (\text{д.4.12})$$

При $|m| > l$ вирази (д.4.10) та (д.4.11) обератаються в нуль, так що розв'язків з потрібними властивостями немає. Звідси маємо, що при даному l число m може приймати такі значення (див. §13):

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l.$$

Для розгляду деяких властивостей сферичних функцій запишемо формулу Коші

$$f^{(l)}(x) = \frac{l!}{2\pi i} \int \frac{f(z)}{(z-x)^{l+1}} dz \quad (\text{д.4.13})$$

для похідної l -го порядку від аналітичної функції і покладемо

$$f(z) = \frac{(z^2-1)^l}{2^l l!}. \quad (\text{д.4.14})$$

За (д.4.5) ми можемо тепер записати інтегральну формулу для $P_l(x)$:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l} \frac{1}{2\pi i} \int \frac{(z^2-1)^l}{(z-x)^{l+1}} dz.$$

Запровадимо заміну змінних:

$$\frac{z-x}{z^2-1} = \frac{\zeta}{2},$$

¹Поліноми $P_l^m(x)$ називають приєднаними поліномами Лежандра (див. §13)

або

$$z = \frac{1}{\zeta} (1 \pm \sqrt{1 - 2x\zeta + \zeta^2}).$$

Обираючи знак мінус перед радикалом, бо він відповідає $z = x$ при $\zeta = 0$:

$$z \Big|_{\zeta=0} = \frac{x - \zeta}{\sqrt{1 - 2x\zeta + \zeta^2}} \Big|_{\zeta=0},$$

одержимо після нескладних перетворень

$$\frac{dz}{z - x} = \frac{d\zeta}{\zeta \sqrt{1 - 2x\zeta + \zeta^2}}$$

і інтеграл набуває вигляду

$$P_l(x) = \frac{1}{2\pi i} \int \frac{1}{\sqrt{1 - 2x\zeta + \zeta^2}} \frac{d\zeta}{\zeta^{l+1}}, \quad (\text{д.4.15})$$

звідки, за (д.4.13),

$$P_l(x) = \frac{1}{l!} \left(\frac{d^l}{d\zeta^l} \frac{1}{\sqrt{1 - 2x\zeta + \zeta^2}} \right)_{\zeta=0}. \quad (\text{д.4.16})$$

Ми бачимо, що $P_l(x)$ є коефіцієнтом у розкладі Тейлора:

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2xr + r^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) r^l. \quad (\text{д.4.17})$$

Ця формула є зручною для одержання різних співвідношень для поліномів Лежандра. Диференціюючи (д.4.17) по r , одержимо

$$\frac{x - r}{(1 - 2xr + r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} lr^{l-1} P_l(x); \quad (\text{д.4.18})$$

домножуючи зараз це рівняння з обох боків на r^2 , а (д.4.17) — на r і додаючи результати, будемо мати

$$\frac{r - xr^2}{(1 - 2xr + r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} lr^l P_{l-1}(x). \quad (\text{д.4.19})$$

З другого боку, помноживши (д.4.18) на $2r$ і додаючи результат до (д.4.17), маємо

$$\frac{1 - r^2}{(1 - 2xr + r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) r^l P_l(x). \quad (\text{д.4.20})$$

Сума виразів (д.4.18) та (д.4.19) дорівнює помноженому на x виразу (д.4.20), тобто

$$\sum_{l=0}^{\infty} r^l (l + 1) P_{l+1}(x) + \sum_{l=0}^{\infty} r^l l P_{l-1}(x) = \sum_{l=0}^{\infty} r^l (2l + 1) x P_l(x).$$

Прирівнюючи коефіцієнти при однакових степенях r у цій тотожності, одержимо рекурентну формулу для поліномів Лежандра

$$(2l+1)xP_l(x) = (l+1)P_{l+1}(x) + lP_{l-1}(x). \quad (\text{д.4.21})$$

Продиференціюємо розклад (д.4.17) по x та поділимо результат на r . Одержано

$$\frac{1}{(1-2xr+r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} r^l \frac{dP_{l+1}}{dx};$$

помножуючи це на $1-r^2$, матимемо

$$\frac{1-r^2}{(1-2xr+r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} r^l \left(\frac{dP_{l+1}}{dx} - \frac{dP_{l-1}}{dx} \right). \quad (\text{д.4.22})$$

Порівнюючи одержану формулу з (д.4.20), можемо записати

$$(2l+1)P_l(x) = \frac{dP_{l+1}}{dx} - \frac{dP_{l-1}}{dx}. \quad (\text{д.4.23})$$

Співвідношення (д.4.21) та (д.4.23) узагальнюється на сферичні функції $P_l^m(x)$. Диференціюючи (д.4.23) m разів по x та домножуючи потім на $(1-x^2)^{\frac{m+1}{2}}$, матимемо¹

$$(2l+1)(1-x^2)^{1/2}P_l^m(x) = P_{l+1}^{m+1}(x) - P_{l-1}^{m+1}(x). \quad (\text{д.4.24})$$

Диференціюючи рекурентну формулу (д.4.21) m разів по x і домножуючи потім на $(1-x^2)^{\frac{m}{2}}$, одержимо

$$\begin{aligned} (2l+1)xP_l^m(x) + (2l+1)m(1-x^2)^{1/2}P_l^{m-1}(x) &= \\ &= (l+1)P_{l+1}^m(x) + lP_{l-1}^m(x). \end{aligned}$$

Заміняючи тут на підставі (д.4.24) $(2l+1)(1-x^2)^{1/2}P_l^{m-1}$ на $P_{l+1}^m - P_{l-1}^m$, одержимо рекурентну формулу для приєднаних поліномів Лежандра:

$$(2l+1)xP_l^m(x) = (l-m+1)P_{l+1}^m(x) + (l+m)P_{l-1}^m(x). \quad (\text{д.4.25})$$

Інтеграл нормування для $\tilde{P}_l^m(x) = C_{lm}P_l^m(x)$ (див. §13) має вигляд

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} (\tilde{P}_l^m)^2 dx = 1.$$

Звідси для сталої нормування C_{lm} маємо

$$\frac{2}{(C_{lm})^2} = \int_{-1}^{+1} [P_l^m(x)]^2 dx.$$

¹На підставі нашим формулами можемо писати

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x), \quad (m \geq 0).$$

Замінimo квадрат P_l^m добутком двох рівноправних виразів для P_l^m (д.4.10) та (д.4.11):

$$\frac{2}{(C_{lm})^2} = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{1}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^{+1} \frac{d^{l-m}(x^2 - 1)^l}{dx^{l-m}} \cdot \frac{d^{l+m}(x^2 - 1)^l}{dx^{l+m}} dx.$$

Інтегруючи $l - m$ разів по частинам та маючи на увазі, що

$$\frac{d^{2l}(x^2 - 1)^l}{dx^{2l}} = (2l)!,$$

знаходимо

$$\frac{2}{(C_{lm})^2} = \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{(2l)!}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^{+1} (1 - x^2)^l dx.$$

Інтеграл тепер легко береться:

$$\int_{-1}^{+1} (1 - x^2)^l dx = \frac{2}{2l + 1} \frac{(2^l l!)!}{(2l)!}$$

і ми одержуємо остаточно, що

$$C_{lm} = \sqrt{2l + 1} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}},$$

а нормовані приеднані поліноми Лежандра мають вигляд:

$$\tilde{P}_l^m(x) = \sqrt{2l + 1} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(x). \quad (\text{д.4.26})$$

№ 5. Деякі властивості узагальнених поліномів Чебишева — Лагерра

Узагальнені поліноми Чебишева — Лагерра, які є розв'язками рівняння

$$x \frac{d^2 Q_p^s}{dx^2} + (s+1-x) \frac{dQ_p^s}{dx} + pQ_p^s = 0, \quad (\text{д.5.1})$$

можна представити в диференціальній формі (14.17)

$$Q_p^s = \frac{e^x}{x^s} \frac{d^p}{dx^p} e^{-x} x^{s+p}. \quad (\text{д.5.2})$$

Для доведення цієї формули помножимо формулу (див. (14.16))

$$Q_p^s(x) = (-1)^p \left\{ x^p - \frac{p}{1} (s+p)x^{p-1} + \frac{p(p-1)}{1 \cdot 2} (s+p)(s+p-1)x^{p-2} + \dots + (-1)^p (s+p)\dots(s+1) \right\}$$

на $x^s e^{-x}$ та перепишемо результат у вигляді

$$\begin{aligned} x^s e^{-x} Q_p^s &= \frac{d^p}{dx^p} (e^{-x}) x^{p+s} + p \frac{d^{p-1}}{dx^{p-1}} (e^{-x}) \frac{d}{dx} x^{p+s} + \\ &+ \frac{p(p-1)}{1.2} \frac{d^{p-2}}{dx^{p-2}} (e^{-x}) \frac{d^2}{dx^2} x^{p+s} + \dots + e^{-x} \frac{d^p}{dx^p} x^{p+s}. \end{aligned} \quad (\text{д.5.3})$$

За формулою Лейбніца для похідної від добутку двох функцій, цей вираз дорівнює

$$x^s e^{-x} Q_p^s(x) = \frac{d^p}{dx^p} e^{-x} x^{s+p}, \quad (\text{д.5.4})$$

що й треба було довести.

Використаємо тепер теорему Коші і запишемо

$$x^s e^{-x} Q_p^s(x) = \frac{p!}{2\pi i} \int \frac{e^{-z} z^{p+s}}{(z-x)^{p+1}} dz. \quad (\text{д.5.5})$$

Запроваджуючи заміну змінних

$$t = \frac{z-x}{z},$$

одержимо

$$Q_p^s(x) = \frac{p!}{2\pi i} \int e^{-\frac{xt}{1-t}} \frac{1}{(1-t)^{s+1}} \frac{dt}{t^{p+1}}. \quad (\text{д.5.6})$$

Але за тою ж теоремою Коші цей вираз дорівнює

$$Q_p^s(x) = \left(\frac{d^p}{dt^p} \frac{e^{-\frac{xt}{1-t}}}{(1-t)^{s+1}} \right)_{t=0}. \quad (\text{д.5.7})$$

Отже, одержуємо розклад в ряд Тейлора:

$$(1-t)^{-(s+1)} e^{-\frac{xt}{1-t}} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{t^p}{p!} Q_p^s(x). \quad (\text{д.5.8})$$

Одержанна формула є зручною для одержання різних співвідношень між функціями Q_p^s .

Помножуючи обидві частини цієї формули на $1-t$, матимемо

$$(1-t)^{-s} e^{-\frac{xt}{1-t}} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{t^p}{p!} [Q_p^s(x) - pQ_{p-1}^s(x)]. \quad (\text{д.5.9})$$

З другого боку, вираз, що стоїть в лівому боці цього рівняння, одержується з (д.5.8) при заміні там s на $s-1$. Пророблюючи це та прирівнюючи члени з одинаковими степенями t , одержимо

$$Q_p^{s-1}(x) = Q_p^s(x) - pQ_{p-1}^s(x). \quad (\text{д.5.10})$$

В аналогічний спосіб, диференціюючи обидві частини (д.5.8), одержуємо

$$\frac{dQ_p^s}{dx} = -pQ_{p-1}^{s+1}(x).$$

Диференціюючи (д.5.9) по t та записуючи обидві частини при допомозі (д.5.8) у вигляді рядів, знайдемо

$$sQ_p^s - xQ_p^{s+1} = Q_{p+1}^s - (p+1)Q_p^s,$$

або, після заміни s на $s-1$,

$$xQ_p^s = (p+s)Q_p^{s-1} - Q_{p+1}^{s-1}. \quad (\text{д.5.11})$$

Звідси, за допомогою (д.5.10), маємо рекурентні формули

$$(2p+s+1-x)Q_p^s = Q_{p+1}^s + p(p+s)Q_{p-1}^s. \quad (\text{д.5.12})$$

На підставі одержаних формул легко вивести спiввiдношення:

$$\begin{aligned} x \frac{dQ_p^s}{dx} + sQ_p^s &= (p+s)Q_p^{s-1}, \\ x \frac{dQ_p^s}{dx} + (s-x)Q_p^s &= Q_{p+1}^{s-1}, \\ x \frac{dQ_{p-1}^s}{dx} + (p+s-x)Q_{p-1}^s &= Q_p^s, \\ x \frac{dQ_p^s}{dx} - pQ_p^s &= -p(p+s)Q_{p-1}^s. \end{aligned} \quad (\text{д.5.13})$$

Розглянемо ще обчислення інтегралів типу

$$J = \int_0^\infty x^s e^{-x} Q_p^s(x) f(x) dx. \quad (\text{д.5.14})$$

Використовуючи диференціальне представлення Q_p^s , перетворимо інтеграл за допомогою інтегрування по частинах p разів:

$$J = \int_0^\infty \frac{d^p}{dx^p} (e^{-x} x^{p+s}) f(x) dx = (-1)^p \int_0^\infty e^{-x} x^{p+s} \frac{d^p}{dx^p} f(x) dx. \quad (\text{д.5.15})$$

Якщо

$$f(x) = e^{(1-a)x},$$

то

$$\int_0^\infty x^s e^{-ax} Q_p^s(x) dx = (a-1)^p \int_0^\infty e^{-ax} x^{s+p} dx = \frac{(a-1)^p}{a^{s+p+1}} \Gamma(s+p+1). \quad (\text{д.5.16})$$

Інтеграл вигляду

$$\int_0^\infty x^{s+r} e^{-ax} Q_p^s dx$$

при цілому r одержується диференціюванням (д.5.16) по параметру a .

Коли ми покладемо $f(x) = x'$, то одержимо

$$\int_0^\infty x^{s+r} e^{-x} Q_p^s(x) dx = (-1)^p r(r-1)\dots(r-p+1)\Gamma(s+r+1). \quad (\text{д.5.17})$$

Якщо $f(x)$ — поліном степеня, нижчого від p , то інтеграл (д.5.14) перетворюється на нуль. На підставі цього можна знайти інтеграли (д.5.14) для випадків:

$$\begin{aligned} f(x) &= x^2 Q_p^s(x) = (-1)^p \left[x^{p+2} - p(s+p)x^{p+1} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{p(p-1)}{2}(s+p)(s+p-1)x^p + \dots \right] \\ f(x) &= x Q_p^s(x) = (-1)^p \left[x^{p+1} - p(s+p)x^p + \dots \right] \\ f(x) &= Q_p^s(x) = (-1)^p \left[x^p + \dots \right], \end{aligned} \quad (\text{д.5.18})$$

де невисписані члени є поліномами степеня, нижчого від p . Одержано, відповідно,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-x} x^{s+2} (Q_p^s)^2 dx &= p! \Gamma(s+p+1) \{ 6p^2 + 6p(s+1) + (s+1)(s+2) \} \\ \int_0^\infty e^{-x} x^{s+1} (Q_p^s)^2 dx &= p! \Gamma(s+p+1) (2p+s+1) \\ \int_0^\infty e^{-x} x^s (Q_p^s)^2 dx &= p! \Gamma(s+p+1). \end{aligned} \quad (\text{д.5.19})$$

Знаючи властивості інтеграла (д.5.14), можна легко довести, що всі корені полінома Q_p^s є дійсними і додатними числами¹. Знання другого інтеграла у (д.5.19) дозволяє легко запровадити нормовані поліноми Чебишева-Лагерра і обчислити сталу нормування (див. (14.24)).

№ 6. Оператори та групи

Ми можемо фізичні величини і оператори, що їх описують, зв'язати з деякими простими групами, або, інакше кажучи, з тими перетвореннями, що їх викликають.

Розглянемо спочатку частинні питання. Нехай ми маємо віртуальне зміщення без деформації δx просторового розподілу функції ψ . Тоді, після цього, ми знайдемо в точці x, y, z те значення ψ , яке раніше було в точці $x - \delta x, y, z$. Отже,

$$\delta\psi = -\frac{\partial\psi}{\partial x}\delta x. \quad (\text{д.6.1})$$

¹Див. напр. В. А. Фок, Начала квантової механіки, ч. II, гл. V, §4. Взагалі додатки №№3, 4, 5 нами дані за цією книгою.

Ми бачимо, що компонента імпульсу $p_x = -ih\frac{\partial}{\partial x}$ є множенім на ih оператором цього безмежно малого перетворення. Якщо система складається з n частинок і відбувається віртуальне зміщення сукупності $\delta x = \delta x_1 = \delta x_2 = \dots = \delta x_n$, то відповідна варіація ψ в конфігураційному просторі буде

$$\delta\psi = -\sum_{i=1}^n \frac{\partial\psi}{\partial x_i} \delta x_i, \quad (\text{д.6.2})$$

а проекція сумарного імпульсу системи на вісь x також буде репрезентована диференціальним оператором цього перетворення

$$P_x = -ih \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}. \quad (\text{д.6.3})$$

Повернемося знову до випадку одної частинки і припустимо, що ми маємо віртуальне обертання $\delta\vartheta_x$ навколо осі x :

$$\delta x = 0, \quad \delta y = -z\delta\vartheta_x, \quad \delta z = y\delta\vartheta_x. \quad (\text{д.6.4})$$

Тоді

$$\delta\psi = -\frac{\partial\psi}{\partial x}\delta x - \frac{\partial\psi}{\partial y}\delta y - \frac{\partial\psi}{\partial z}\delta z = \left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z} \right) \psi \delta\vartheta_x. \quad (\text{д.6.5})$$

Порівнюючи цей вираз з означенням компоненти m_x моменту кількості руху, ми бачимо, що m_x представляється оператором перетворення (д.6.5), помноженим на ih . Це визначення загальне і стосується до системи з будь-якої кількості частинок, при умові, що зміна ψ в конфігураційному просторі заздалегідь обчислена, так само як і у випадку зсуву.

Таким чином, квантова механіка приводить у відповідність кількості руху оператори, що породжують групу зміщень, а моменту кількості руху — оператори, що породжують групу обертань.

Переходячи до більш загальних міркувань, будемо цікавитися групами операцій, які можуть залишити гамільтоніан H інваріантним. Такими групами в основному є:

1. Група перестановок, тобто обмін положенням в просторі між тотожними частинками. Ця група завжди залишає гамільтоніан H незмінним.

2. Група обертань та дзеркальних відбивань, яка залишає H інваріантним лише тоді, коли потенціальна енергія системи володіє відповідною симетрією.

Ці групи належать лише до просторових координат частинок, які складають систему і їх операції (елементи) є лінійними ортогональними підстановками в просторі конфігурацій Γ (осі у звичайному просторі залишаються прямоутніми). Вони можуть мати місце (в сенсі інваріантності гамільтоніана відносно них), як у нерелятивістській, так і в релятивістській механіках. Група Лорентца, яка стосується простору і часу (див. розділ 8), залишає інваріантним гамільтоніан Дірака, але не гамільтоніан Шредінгера.

Нехай x_1, x_2, \dots, x_n — координати конфігураційного простору Γ і нехай g буде операцією одної з розглядуваних груп. g визначається системою n рівнянь

$$x'_i = \sum_{k=1}^n \gamma_{ik} x_k, \quad (\text{д.6.6})$$

де матриці $\|\gamma_{ik}\|$ завжди ортогональні. Скорочено можна писати

$$x \rightarrow x' = gx \quad (\text{д.6.7})$$

$$x = g^{-1}x',$$

де x означає точку простору Γ , тобто сукупність координат $x_1 \dots x_n$. Яке перетворення в функціональному просторі «індукує» елемент g ?

Узагальнимо міркування, з яких ми починали. Операція g замінює в просторі Γ точку x точкою $x' = gx$ і переносить в той саме час в точку x' те значення ψ , яке було в точці x . Оскільки система координат нерухома, ми одержуємо нову функцію $\psi'(x)$ і покладемо, за визначенням,

$$\psi(x) \rightarrow \psi'(x) = g\psi(x); \quad (\text{д.6.8})$$

але тоді, у згоді з наведеним вище,

$$\psi'(x') = g\psi(gx) = \psi(x),$$

або

$$g\psi(x) = \psi(g^{-1}x). \quad (\text{д.6.9})$$

Таким чином, елементи g групи G виступають як оператори, що діють на вектори функціонального простору R як відображення R самого на себе, викликані в просторі R групою G . Оскільки перетворення (д.6.6) еквівалентне перетворенню ортогональних осей в просторі Γ , то розглядувані перетворення є унітарними і залишають незмінним інтеграл $\int \bar{\psi}_1 \psi_2 d\tau$:

$$\int \bar{\psi}_1 \psi_2 d\tau = \int (\overline{g\psi_1})(g\psi_2) d\tau, \quad (\text{д.6.10})$$

де ψ_1 та ψ_2 — деякі функції з R і інтегрування ведеться по простору Γ . У лінійності цих операторів можна переконатись безпосередньо. Припустимо тепер, що потенціальна енергія системи

$$V(x) = V(x_1 \dots x_n)$$

залишається інваріантною для всіх операцій g групи G . Тоді

$$V(x) = V(x'_1 \dots x'_n) = V(gx) = V(x), \quad (\text{д.6.11})$$

або, згідно з (д.6.9),

$$gV(x) = V(g^{-1}x) = V(x). \quad (\text{д.6.12})$$

Говорять, що функції, які задовольняють умові (д.6.12), симетричні відносно групи G .

Розглянемо тепер добуток $V\psi$, згідно з (д.6.9),

$$g[V(x)\psi(x)] = V(g^{-1}x)\psi(g^{-1}x) = gV(x)g\psi(x)$$

і якщо умова інваріантності (д.6.12) має місце, то

$$g[V(x)\psi(x)] = V(x)g\psi(x). \quad (\text{д.6.13})$$

Більш загально, інваріантність оператора, наприклад, оператора Гамільтона H відносно операцій g групи G може бути записана в такій формі:

$$gH\psi = Hg\psi,$$

або, символічно,

$$gH = Hg, \quad (\text{д.6.14})$$

тобто оператор Гамільтона H комутує з оператором g групи G . У зв'язку з одержаним результатом формулюється так звана теорема Вігнера¹. Якщо ψ є власною функцією оператора H для власного значення E , то $g\psi$ теж буде власною функцією H для того самого власного значення E .

З цього твердження випливають важливі наслідки, які ми в різних частинних випадках використовували в нашому курсі, оговорюючи кожний випадок зокрема.

Викладені зараз положення дають основу застосуванню теорії груп у квантовій механіці. Ми не можемо більш послідовно і строго обговорювати ці проблеми і відсилаємо читача до спеціальних монографій².

№ 7. Розв'язання рівняння вигляду $(\Delta + k^2 - U(r))\psi = F(x, y, z)$

Розглянемо рівняння

$$L\psi = F(x, y, z), \quad (\text{д.7.1})$$

де

$$L = \Delta + k^2 - U(r). \quad (\text{д.7.2})$$

Нехай функції $U(r)$ та $F(x, y, z)$ задовольняють умовам: $rU(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$, $rF \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$. Нам треба знайти розв'язки рівняння (д.7.1) при граничних умовах

$$\psi \sim r^{-1} e^{ikr} f(\vartheta, \varphi) \quad (\text{д.7.3})$$

при великих r та умові скінченості ψ у всьому просторі. Розкладемо функції ψ та F в ряди по сферичних функціях:

$$F(x, y, z) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l^m(r) P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}. \quad (\text{д.7.4})$$

$$\psi(x, y, z) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} B_l^m(r) P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}. \quad (\text{д.7.5})$$

Підставляючи ці розклади в рівняння (д.7.1) і помноживши після цього рівняння на $P_n^m(\cos \vartheta) e^{-im\varphi}$ та проінтегрувавши по тілесному куту, одержимо:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dB_n^m}{dr} \right) + \left(k^2 - U(r) - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) B_n^m = A_n^m(r), \quad (\text{д.7.6})$$

¹E. Wigner, Zs. f. Phys., 43, 524 (1927).

²Б. Л. Ван дер Верден, Метод теории групп в квантовой механике, ДНТВУ, Харьков, 1938; Э. Базэр, Введение в теорию групп и её приложения к квантовой физике, ОНТИ, М.-Л., 1937. Н. Уэйл, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Leipzig, (1931), 2 изд., Г. Л. Любарский, Теория групп и её применение в физике, Физматгиз, М., 1958; С. Багавантам, Т. Венкатарайду, Теория групп и её применение к физическим проблемам, ИЛ, М. (1959).

або, після підстановки

$$B_n^m(r) = r^{-1} b_n^m(r),$$

$$\frac{d^2}{dr^2} b_n^m + \left(k^2 - U(r) - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) b_n^m = r A_n^m(r).$$

Одержане рівняння є рівнянням в звичайних похідних, загальний вигляд якого

$$\frac{d^2\Phi}{dr^2} + Q\Phi = F(r). \quad (\text{д.7.7})$$

Знайдемо розв'язки цього рівняння, що задовольняють потрібним граничним умовам.

Метод розв'язання рівняння типу (д.7.7)

Нехай нам відомі два незалежні розв'язки рівняння

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + Q\psi = 0 : \quad (\text{д.7.8})$$

$\psi_1(r)$ та $\psi_2(r)$.

З рівняння випливає, що

$$\frac{d}{dr} \left(\psi_1 \frac{d\psi_2}{dr} - \psi_2 \frac{d\psi_1}{dr} \right) = 0,$$

внаслідок чого ми можемо помножити ψ_1 та ψ_2 на сталі коефіцієнти так, щоб при будь-яких r виконувалась рівність

$$\frac{d\psi_1}{dr} \psi_2 - \frac{d\psi_2}{dr} \psi_1 = 0. \quad (\text{д.7.9})$$

Якщо ψ_1 та ψ_2 обрані так, що (д.7.9) задовольняється, то функція

$$\Phi = \psi_1(r) \int_a^r \psi_2 F dr + \psi_2(r) \int_r^b \psi_1 F dr \quad (\text{д.7.10})$$

є розв'язком рівняння (д.7.7), що перевіряється безпосередньою підстановкою. Цей розв'язок є загальним, бо містить дві довільні сталі a та b .

Знайдемо тепер розв'язок (д.7.7), який відповідає потрібним граничним умовам. Нехай $F(r) \rightarrow 0$, коли $r \rightarrow \infty$, та нехай функція $F(r)$ обмежена та диференційовна у всій області $0 < r < \infty$, крім точки $r = 0$, де вона може мати полюс порядку r^{-1} . Нехай, далі, $Q(r) = A - U(r)$, де A — стала, а функція $U(r)$ обмежена і диференційовна у всій області зміни r , крім точки $r = 0$, де вона може мати полюс типу $n(n+1)/r^2$, причому $rU(r) \rightarrow 0$, коли $r \rightarrow \infty$. Накладемо на функцію Φ дві граничні умови.

1. В точці $r = 0$ Φ повинно обератись у нуль. З характеристичного рівняння видно, що поблизу $r = 0$ один з розв'язків поводить себе, як r^{n+1} , а другий — як r^{-n} . Таким чином, один з розв'язків буде на початку координат перетворюватись у нуль.

2. Друга умова залежить від знаку A . Нехай $A = k^2 > 0$. Будемо в цьому разі вимагати, щоб асимптотична форма розв'язку (при великих r) була

$$\Phi \sim \text{const } e^{ikr}.$$

Перепишемо наше рівняння:

$$\frac{d^2\Phi}{dr^2} + [k^2 - U(r)]\Phi = F(r). \quad (\text{д.7.11})$$

Нехай φ_1 — розв'язок відповідного однорідного рівняння, який дорівнює нудю на початку координат. Припустимо, що φ_1 нормовано так, що при великих r

$$\varphi_1 \sim \sin(kr + \eta).$$

Позначимо через φ_2 другий розв'язок однорідного рівняння, який має асимптотичну форму

$$\varphi_2 \sim k^{-1} \exp[i(kr + \eta)].$$

При всіх r для цих функцій задовльняється співвідношення (д.7.9). Розв'язок, який перетворюється в нуль на початку координат, дорівнює, очевидно,

$$\Phi = \varphi_1(r) \int_a^r \varphi_2 F dr - \varphi_2(r) \int_0^r \varphi_1 F dr, \quad (\text{д.7.12})$$

див. (д.7.10).

При $r \rightarrow \infty$ обидва інтеграли збігаються. Поклавши $a = \infty$, ми одержимо розв'язок, який має потрібну асимптотичну форму:

$$\Phi \sim -k^{-1} e^{ikr+i\eta} \int_0^\infty \varphi_1 F dr. \quad (\text{д.7.13})$$

Повернемося тепер до нашого рівняння (д.7.6). На підставі (д.7.12) ми можемо тепер записати розв'язок (д.7.6), який задовольняє поставленим граничним умовам, у вигляді

$$B_n^m = -k L_n(r) \int_r^\infty H_n(r) A_n^m(r) r^2 dr - k H_n(r) \int_0^r L_n(r) A_n^m(r) r^2 dr, \quad (\text{д.7.14})$$

де L_n та H_n — розв'язки відповідного до (д.6.6) однорідного рівняння, причому L_n скінченне на початку координат і нормоване так, що має асимптотичну форму¹

$$L_n \sim (kr)^{-1} \sin \left(kr - \frac{n\pi}{2} + \eta_n \right),$$

а H_n має асимптотичну форму

$$H_n \sim (kr)^{-1} \exp \left[i \left(kr - \frac{n\pi}{2} + \eta_n \right) \right].$$

¹Умова скінченності в початку координат, як ми знаємо, визначає значення фази η .

У такий спосіб визначається шуканий розв'язок.

У багатьох випадках цей розв'язок буває зручно подати в інтегральній формі:

$$\psi = \int K(\vec{r}, \vec{r}') F(x', y', z') d\tau'. \quad (\text{д.7.15})$$

Покладаючи:

$$\begin{aligned} K &= -\frac{k}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) L_n(r) H_n(r') P_n(\cos \Theta); \quad (r' > r) \\ K &= -\frac{k}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) H_n(r) L_n(r') P_n(\cos \Theta); \quad (r' < r), \end{aligned} \quad (\text{д.7.16})$$

де $\cos \Theta = \cos \vartheta \cos \vartheta' + \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos(\varphi - \varphi')$, можна показати, що (д.7.15)¹ є шуканим розв'язком. Для цього треба використати тотожність

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta P_n(\cos \Theta) P_n^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} = \frac{4\pi}{2n+1} P_n^m(\cos \vartheta') e^{im\varphi'}.$$

Асимптотична форма розв'язку

При великих r і фіксованому r' маємо

$$K(\vec{r}, \vec{r}') \sim \frac{1}{4\pi} r^{-1} e^{ikr} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) e^{-\frac{1}{2}in\pi + i\eta_n} L_n(r') P_n(\cos \Theta). \quad (\text{д.7.17})$$

Запровадивши позначення (див. §52)

$$\mathfrak{F}(r, \vartheta) = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n e^{i\eta_n} L_n(r) P_n(\cos \vartheta),$$

одержимо

$$K(\vec{r}, \vec{r}') \sim -\frac{1}{4\pi} r^{-1} e^{ikr} \mathfrak{F}(r', \pi - \Theta)$$

і, для ψ ,

$$\psi \sim -\frac{1}{4\pi} r^{-1} e^{ikr} \int \mathfrak{F}(r', \pi - \Theta) F(x', y', z') d\tau', \quad (\text{д.7.18})$$

при умові збіжності інтеграла.

¹Див. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, §133.

Предметний покажчик

- Адіабатичне наближення, 368, 373
Альфа-розділ, 210
 константа, 211
Ангармонічний осцилятор, 112
Антисиметризовані добутки, 299
Антисиметричні функції, 295
Антисиметричності умова, 298
Атом водню, 135, 260
 поляризовність, 152
Атом гелію, 334
 енергетичний спектр, 337
Атоми багатоелектронні, 327
Атомна одиниця довжини, 140, 262
Атомний фактор, 456
Атомних зіткнень теорія, 464

Бінарна матриця, 308
Багатоелектронна теорія
 кристалів, 410
Бете—Пайєрлса наближення, 394
Блоха метод, 397
Блоха теорема, 156, 161, 398
Бозе частинки, 306
Бозе-амплітуди, 306
Бозе-частинки, 296
Больцмана формула, 21
Бора постулати, 16
Бора правила квантування, 16, 197
Бора теорія, 16
Борнівське наближення, 450
 умови придатності, 456
Бріллюена метод, 396
Брэггів закон, 165
Брейта—Вігнера формула, 489
Буняковського—Шварца
 нерівність, 67
Буняковського—Шварца
 нерівність, 500

Вігнера теорема, 513
Ван-дер-Ваальса сили, 382
Варіаційний метод, 120, 123, 291, 345, 352

Вбирання імовірність, 178
Вектор гратації, 155
Вектор густини струму
 імовірності, 78, 230
Вентцеля—Крамерса—Бріллюена
 метод, 195
Взаємодії представлення, 77
Взаємодія двойок та дірок, 429
Випромінювання спонтанного
 імовірність, 176
Випромінювання умова, 206
Власні значення кратні, 106
 близькі, 108
Власні функції, 32, 107
Вторинне квантування, 301
Вторинного квантування
 представлення, 302

Гільбертові простори, 499
 теорія, 496
Гіпергеометрична функція
 вироджена, 140, 147
Гіпергеометричний ряд, 140
Гіромагнітне відношення, 266
Гайтлера—Лондона метод, 375
Гальмівна здатність, 478
Гамільттона рівняння, 54
Гамільттона функція в класичній
 релятивістській механіці,
 217
Гамільттона—Якобі рівняння, 193
Гармонічний осцилятор, 17, 86
Гейзенберга матриці, 79
Гейзенберга нерівності, 70, 214
Гетерополярний зв'язок, 380
Гомеополярний зв'язок, 375
Гріна квантові функції, 324
Гріна функція, 452
Границя енергія Фермі, 97
Гратка обернена, 157
 вектор, 157
Гунда правило, 364
Густина імовірності, 77, 231

- Густина електричного струму середня, 81
Густина заряду середня, 77
Густина струму, 126, 266
умова непереривності, 81
- Діамагнетизм, 274
Дірака ітероване рівняння, 242
Дірака гамільтоніан, 217, 248
Дірака рівняння для стаціонарних станів в полі з центральною симетрією, 266
Дірака рівняння
лорентц-інваріантність в криволінійних координатах, 244
градієнтна інваріантність, 232
узагальнення, 232
Дірака теорія, 217
рівняння, 219, 223
Дельта-функція Дірака, 37, 116
Дефекти гратки, 404
Дипольне випромінювання, 174
правила відбору, 178, 259
Дискретні стани атомних систем, 13
Дискретний спектр, 117
Дисперсійна формула для розподілу енергії, 211
Дисперсія, 187
формула, 187
Дублет екранування, 264
- Евальда побудова, 395
Ейнштейна коефіцієнти, 175, 176
Ейрі функція, 196
Екранування, 330
Екрануючий ефект, 264
Екситон Мотта, 403, 417, 427, 433
Френкеля, 403, 414
Електрон у полі з центральною симетрією, 126
Електрон у просторово-періодичному полі, 155
Електрони у полі з центральною симетрією, 252
Елементарні збудження в напівпровідниках, 420
Елементи гільбертового простору, 499
- Ефективна масса, 400
Ефективний переріз розсіяння, 436
диференціальний, 437
- Зіткнення атомів, 434
Зіткнення атомів
двох систем, 469
непружні, 464, 472
однакових частинок, 461
повільні, 481
пружні, 434
тяжких частинок, 489
- Закон Пуля, 99
Збіжність в середньому, 498
Збурені стаціонарні стани, 483
Збурення, не залежні від часу, 119
Зеемана ефект, 271
складний, 276
Зміна стану системи в часі, 69, 72
Зоммерфельда модель, 96
Зоммерфельда формула, 263
Зона нормальна, 401
проводності, 401
Зонна теорія кристалів, 392
- Імовірність вбирання, 178
Імовірність переходу, 20, 117, 118
Інтеграл неортогональності, 377
- Кінетична енергія електрона, 236
Калібрівка потенціалів Лорентца, 246
Канонічна спряженість, 52
Канонічне перетворення, 41, 79, 89
оператор, 43
Квадрат модуля хвильової функції фізичний зміст, 48
Квадрупольне розщеплення, 154
Квазіімпульс електрона в періодичному полі, 157
неоднозначність, 157
Квазікласичне наближення, 193, 459
Квазістаціонарні рівні, 209
Квазічастинки, 419
Кvantові рівняння руху, 71, 235
Квантова теорія світла основні рівняння, 17

- Квантове число азимутальне, 134, 256
 Квантове число внутрішнє, 258
 Квантове число головне, 134, 139, 257
 Квантове число електронне, 369
 Квантове число радіальне, 133, 138
 Келі—Клейна узагальнені параметри, 226
 Клейна парадокс, 242
 Комбінаційний принцип Рітца, 15
 Компонента Фур'є матричного елемента, 172
 Комптона досліди, 14
 Комутативність операторів, 49
 Комутативна група, 155
 Координати Якобі, 288
 Кореляційна енергія Вігнера, 359
 Коші формула, 504
 Крамерса—Джефріса граничні умови, 194
 Криволінійні координати, 244
 Кристали, 392
 Кроніга—Пенні модель, 160
 Кулонівське поле, 440
 Кульові спінори, 255
 Кутовий розподіл, 475
 Лінійні множини, 26, 499
 Лабораторна система, 434
 Ламе коефіцієнти, 148
 Ланде множник, 276
 Лапласа інтегральне перетворення, 141
 Лебега Інтеграл, 496
 Лежандра поліном, 503
 Лежандра поліноми, 201
 Локальні рівні, 404
 Лорентц—Лорентца формула, 187
 Лорентц—перетворення, 226, 230 матриця, 226
 Лорентца оператор сили, 169 формула, 187
 Магнітна сприйнятливість гелію, 342
 Магнітний орбітальний момент атома, 273
 Магнетон Бора, 280
 Матриця густини, 315
 Матриця діагональна, 77
 Матриця ермітова, 28
 Матриця перетворення повороту ортогональної системи координат, 221
 Матриця унітарна, 34
 Матричний елемент збурення, 117
 Метод деформованих хвиль, 490, 492
 Метод ефективної маси, 409
 Метод комплекса частинок, 484
 Метод наближенного вторинного квантування Боголюбова—Тяблікова, 421
 Метод парціальних хвиль, 441
 Метод статистичних операторів, 314
 Молекула водню, 375
 Молекули, 368, 375
 Молекулярні спектри, 385
 Морза потенціал, 384
 Мультиплетна структура спектра, 271
 Недостаток резонансу, 397
 Норма елемента, 499
 Область енергій дозволена, 163 заборонена, 163
 Обмінна взаємодія, 355 інтеграл, 356 енергія, 357
 Обмінна енергія електронів, 357, 379
 Одноелектронне наближення, 393
 Оператор імпульса, 57 власні значення, 77 власні функції, 58
 Оператор Гамільтона, 61, 71, 79, 80, 83, 118, 152
 Оператор Лапласа, 61, 129, 148
 Оператор антисамоспряженій, 28
 Оператор кінетичної енергії, 62
 Оператор кінетичної енергії системи частинок, 292
 Оператор квадрата повного моменту кількості руху, 258
 Оператор квадрата спінового моменту, 258
 Оператор координат, 52
 Оператор лінійний, 25, 26

- Оператор моменту кількості руху, 127
 в сферичних координатах, 128
 Оператор обернений, 26
 Оператор одиничний, 26
 Оператор парності, 333
 Оператор повної кількості руху системи, 285
 Оператор прискорення, 80
 Оператор проекції, 317
 Оператор проекції моменту імпульсу, 59
 Оператор самоспряженій, 27, 28, 45, 70, 237
 Оператор симетризації, 325
 Оператор спінового моменту кількості руху, 270
 Оператор спряжений, 27, 43
 Оператор статистичний, 321
 зміна з часом, 321
 координатне представлення, 324
 Оператор трансляцій, 155
 Оператор транспозиції, 325
 Оператор унітарний, 31, 75
 Оператор швидкості зміни фізичної величини, 70
 Оператора власне значення, 31
 Оператора гейзенбергівське представлення, 72, 75, 79
 Шредінгерівське, 74, 79
 Оператора матриця, 27, 31, 76
 Оператора спектр, 31
 Оператора ядро, 26, 27, 73
 Орбітальний струм, 267
 Ортоводень, 390
 Ортогоналізація атомних функцій, 418
 Ортонормованість функцій, 34
 Ортостани, 335
 Остроградського—Гаусса теорема, 206
 Осцилятор гармонічний, 83
 випромінювання лінійного гармонічного осцилятора, 178
 лінійний, 83
 правила відбору для лінійного осцилятора, 179
 сила, 188
 Осцилятора енергія, 86
 Осцилятори, теорема про суми сил, 479
 Півширина квазістационарного рівня, 209
 Параводень, 390
 Парамагнетизм, 278
 Парність стану, 134, 332
 Паулі матриці, 247
 гамільтоніан, 248, 270
 принцип, 243, 297, 352
 теорема, 296
 хвильове рівняння, 273
 хвильове рівняння, 247
 Пашена—Бака ефект, 272
 Перетворення зарядового спряження, 244
 Планка гіпотеза, 13
 стала, 13
 формула, 21
 Плоска хвиля, 22
 Поверхневі рівні Тамма, 407
 Повні системи функцій, 38
 Повний імпульс системи, 285
 Повний ефективний переріз зіткнення, 486
 Повний момент імпульсу системи, 285
 Позитрон, 243
 Поліноми Лежандра приєднані, 130
 Поле з центральною симетрією, 126, 203, 252
 Полярізації вектор, 187
 Постулати квантової механіки, 26, 32, 47
 Потенціальна яма, 89
 Потенціальний бар'єр, 91, 95, 201
 коєфіцієнт відбиття, 94
 коєфіцієнт прозорості, 94, 95, 200
 Правило відбору Лапорта, 333
 Правило додавання для квадратів моментів, 327
 Престона правило, 276
 Принцип відповідності Бора, 19, 178
 Принцип тотожності частинок, 294
 Прицільна віддаль, 435
 Проблема багатьох тіл, 282
 Пуассона дужки, 53, 57, 59, 168

- рівняння, 358
 Рівняння Шредінгера, 63, 64, 74, 82, 83, 92, 101, 109, 126, 149, 156, 162, 165, 196
 Рівняння непереривності, 77, 193, 231
 Рівняння руху інтеграли, 126
 Рівняння руху заряду в електромагнітному полі, 166
 Рівняння руху частинки (Еренфеста), 81
 Рідберга число, 363
 Ріса—Фішера теорема, 498
 Рітца метод, 412
 Радіальні функції суцільного спектра, 140
 Радіальна функція, 131, 204, 255, 387
 - рівняння, 255
 - рінняння, 131
 Радіальний імпульс, 204
 Резерфорда формула, 475
 Рекомбінація, 403
 Релея—Джінса формула, 21
 Релятивістська квантова механіка, 217
 Релятивістський дублет, 264
 Рентгенівські спектри, 366
 Рентгенівські терми, 366
 Рессел—Саундерсівський зв'язок, 328
 Робота виходу, 14, 96
 Розсіяння амплітуда, 443
 Розсіяння комбінаційне, 189
 - правила відбору, 190
 Розсіяння кулонівським полем, 446
 Розсіяння силовим центром, 443
 Розсіяння теорія, 436
 Ротатор, 388
 Ротаційна стала, 388
 Самоузгоджене поле, 343
 Світла випромінювання, 170
 - вибрання, 170
 Світлові кванти, 13
 Секулярне рівняння, 106
 Середнє значення величини, 47, 74, 81, 314
 Середня тривалість життя частинки, 209
 Силова функція, 166
 Симетричні функції, 295
 Система центра інерції, 434
 Система частинок, 282
 Скалярний добуток елементів, 500
 Слід оператора, 318
 Спін, 235
 Спін-орбітальна взаємодія, 266
 Спінові хвилі, 419
 Спінори, 231
 Спектр дискретний, 25
 Спектральна густина, 175
 Спектри двохатомних молекул, 389
 Стала Рідберга, 139
 Стала розпаду, 211
 Стала тонкої структури, 261
 Статистичні оператори
 - комплексів частинок, 321
 - статистична незалежність величини, 68
 Статистична трактовка квантової механіки, 495
 Стационарні стани системи, 72
 Сфера Фермі, 352
 Сферичні функції, 130, 506
 - порядок, 129
 Тензор поляризованості атомної системи, 186
 Теорія випромінювання Ейнштейна, 20
 Теорія дірок Дірака, 246
 Теорія збурень, 101, 111
 Теорема віріала, 293
 Теорема про ортогональність власних функцій, 33
 Томаса—Фермі метод, 352
 Томаса—Фермі—Дірака рівняння, 355
 Тонка структура водневого спектра, 263
 Тотожні частинки, 293
 Трансляційна симетрія, 156
 Тунельний ефект, 95
 Тяжкі частинки, 490
 Умова нормування, 32–34, 58
 Умова ортогональності, 32, 33, 49, 87

- Унітарні інваріанти, 44
 Унарна матриця, 305
- Фермі-амплітуди, 313
 Фермі-частинки, 296, 301, 311
 Феромагнетизм, 420
 Фока метод, 347
 Формула Бальмера, 139
 Фотоелектричний ефект, 14
 Франка і Герца досліди, 15
 Функціонал, 125
 умова мінімуму, 124
 Функція дії, 194
- Хімічний потенціал, 355
 Хартрі гамільтоніан, 347
 Хартрі метод, 343
 Хвилі де Бройля, 22
 довжина хвилі, 24
 Хвильова функція, 46, 55, 67, 73,
 79
 в представленні вторинного
 квантування, 301, 308
 систем бозонів та ферміонів,
 294
 умова непереривності, 79
 Хвильове рівняння, 71, 192
 при наявності магнітного
 поля, 247
- Хвильовий вектор, 14, 157, 163
 приведений, 157, 161
 Хвильовий пакет, 22, 212
 розширення з часом, 213
 центр ваги, 23
 швидкість руху центра х. п., 24
 Холодна емісія електронів з
 металу, 95
- Центрального поля наближення,
 328
- Час життя, 176
 Чебишева—Ерміта поліноми, 87,
 279, 501
 Чебишева—Лагера узагальнені
 поліноми, 138, 507
 рекурентні спiввiдношення,
 138, 147
 Чебишева—Лагерра нормовані
 поліноми, 262
 Числа заповнення, 301
- Швидкість електрона середня,
 159
 Ширина забороненої зони, 163
 Штарка ефект, 146
 в атомі водню, 148
 Штерна і Герлаха досліди, 16

ЗМІСТ

Передмова до другого видання	5
Передмова до видання	8
Передмова	11
Вступ	13
Розділ I. Математичний апарат та основні постулати квантової механіки	
§ 1. Лінійні оператори	25
Спряжені оператори (27). Сума та добуток операторів (29)	
§ 2. Власні значення та власні функції операторів	31
Ортогональність та нормування власних функцій (32). Дельта-функція Дірака (37). Повні (замкнені) системи функцій (38).	
§ 3. Канонічне перетворення	41
Оператор канонічного перетворення (43). Унітарні інваріанті (44).	
§ 4. Кvantovomеханічний опис стану системи	46
Незалежні змінні. Комутативність операторів (49).	
Розділ II. Динамічні змінні. Еволюція стану системи в часі	
§ 5. Канонічна спряженість. Вигляд операторів механічних величин	52
Оператори для координат та імпульсів частинки (54). Загальні умови, що накладаються на хвильові функції (57). Власні значення та власні функції операторів імпульсу (58). Оператори проекцій моменту імпульсу (59). Оператор Гамільтона (61). Деякі загальні властивості рівняння Шредінгера (62).	
§ 6. Нерівності Гейзенберга	65
§ 7. Зміна стану системи в часі	69
Оператор швидкості зміни фізичної величини (70). Хвильове рівняння (71). Реалізація гейзенбергівського представлення. Стационарні стани (72). Зміна середніх значень в часі (74). Матриці (76). Рівняння непереривності (77). Представлення взаємодії (79). Рівняння руху (80).	
Розділ III. Одновимірні проблеми	
§ 8. Стационарні стани одновимірних систем	
Рівняння Шредінгера для гармонічного осцилятора (83). Лінійний гармонічний осцилятор (83). Потенціальна прямокутна яма (89).	
§ 9. Проходження частинок крізь потенціальні бар'єри	91
Деякі найпростіші застосування теорії проходження частинок крізь потенціальні бар'єри. Холодна емісія електронів з металу (95). Вихід електронів з металу у напівпровідник чи діелектрик (97).	
Розділ IV. Наближені методи розв'язування кvantovomеханічних проблем	
§ 10. Теорія збурень, не залежних від часу	101
Кратні власні значення (104). Вищі наближення (107). Близькі власні значення (108). Приклад ангармонічного осцилятора (110).	
§ 11. Теорія збурень, залежних від часу	112
Кvantові переходи у дискретному спектрі (115). Імовірність переходів в стани непереривного спектра під дією періодичного збурення (117). Переходи під дією постійного збурення (118).	
§ 12. Варіаційний метод	120
Варіаційний метод як наближений метод (123).	
Розділ V. Електрон у зовнішньому електростатичному полі	
§ 13. Електростатичне поле з центральною симетрією	126

Інтеграли руху (126). Розділення змінних (128). Асимптотичний аналіз рівняння для радіальних функцій (131). Парність стану (134).	
§ 14. Атом водню (електрон у кулонівському полі)	135
Рівні енергії та радіальні функції дискретного спектра водню (138).	
Радіальні функції суцільного спектра (140). Асимптотичний вираз для радіальних функцій при великих значеннях аргумента (143). Заключні зауваження (зміст та симетрія водневих функцій стаціонарних станів) (145).	
§ 15. Розщеплення спектральних ліній в однорідному електричному полі (ефект Штарка)	146
Ефект Штарка в атомі водню (параболічні координати) (148).	
Розщеплення рівнів енергії у електричному полі (149). Залежність гамільтоніана від параметра. Поляризованість атома водню (152).	
Заключні зауваження (153).	
§ 16. Електрон у просторово-періодичному полі	154
Середня швидкість електрона (159). Модель Кроніга — Пенні (160).	
Розділ VI. Електрон у довільному електромагнітному полі	
§ 17. Рівняння руху зарядженої мікрочастинки у довільному електромагнітному полі	166
§ 18. Напівкласична теорія взаємодії атомних систем із світлом. Випромінювання та вбирання світла.	169
Ейнштейнові коефіцієнти (175). Принцип відповідності (177). Правила відбору для дипольного випромінювання (178).	
§ 19. Теорія розсіяння світла атомними системами.....	182
Класична теорія дисперсії та сила осцилятора (187). Комбінаційне розсіяння (188).	
Розділ VII. Квазікласичне наближення	
§ 20. Хвильове рівняння квантової механіки та класичне рівняння Гамільтона — Якобі	192
Метод Вентцеля — Крамерса — Бріллюена (ВКБ) (194). Границі умови Крамерса — Джефріса (формули зв'язку) (195). Правила квантування (197).	
§ 21. Проходження крізь бар'єр у квазікласичному наближенні.	198
Квазікласичне наближення для поля з центральною симетрією (201)	
§ 22. Квазістационарні стани. Вихід частинок через просторовий центральносиметричний бар'єр.....	205
Квазістационарні рівні (208). Радіоактивний α -розпад (210).	
§ 23. Ще про зв'язок між квантовою та класичною механіками	212
Розширення хвильового пакета з часом (214).	
Розділ VIII. Основи релятивістської квантової механіки (теорія Дірака)	
§ 24. Гамільтоніан Дірака. Матриці Дірака	217
Вибір матриць (221).	
§ 25. Лорентц-інваріантність рівняння Дірака.	223
Матриця S для перетворення Лорентца (226). Вектор струму (230).	
§ 26. Загальні проблеми. Рівняння Дірака при наявності поля	232
Момент кількості руху та спін (235). Кінетична енергія електрона (236). Перетворення зарядового спряження. Позитрони (241).	
§ 27. Рівняння другого порядку. Рівняння Паулі. Криволінійні координати.	

Ітероване рівняння Дірака (244). Рівняння Паулі та магнітний момент електрона (247). Рівняння Дірака в криволінійних координатах (248).	
§ 28. Електрон у полі з центральною симетрією. Атом водню 252	
Розділення змінних. Радіальні функції (255). Правила відбору для дипольного випромінювання (259). Радіальні функції дискретного спектра атома водню (260). Тонка структура водневого спектра (263).	
Розділ IX. Частинки в магнітному полі	
§ 29. Орбітальний магнітний момент та спін-орбітальна взаємодія для електрона в центральному полі. 266	
Орбітальний струм (266). Спін-орбітальна взаємодія (268). Проекція спіну як динамічна змінна (270).	
§ 30. Розщеплення спектральних ліній у магнітному полі (ефект Зеемана). 271	
Розщеплення спектральних ліній у слабкому магнітному полі (274).	
§ 31. Парамагнетизм та діамагнетизм. 277	
Вільний електрон в однорідному магнітному полі (278).	
Розділ X. Квантова механіка системи частинок	
§ 32. Загальні питання проблеми багатьох тіл 282	
Повний імпульс та повний момент імпульсу системи (285). Рух центра ваги системи частинок (288). Теорема віріала (290).	
§ 33. Система тотожних частинок 293	
Ферміони та бозони (294). Ферміони та принцип Паулі (297). Хвильові функції систем бозонів і ферміонів (298).	
§ 34. Метод вторинного квантування. Представлення вторинного квантування для хвильових функцій. 301	
Оператори динамічних величин у представленні вторинного квантування (302). Випадок Бозе-системи (306). Випадок Фермі-системи (311).	
§ 35. Метод статистичних операторів 314	
Оператор проекції та статистичний оператор (317). Зміна статистичного оператора з часом (319). Станціонарні розв'язки (321). Статистичні оператори комплексів частинок (321).	
Розділ XI. Багатоелектронні атоми	
§ 36. Систематика атомних спектрів 327	
Рессел — Саундерсівський зв'язок (328). Наближення центрального поля (330). Парність станів і правила відбору (332).	
§ 37. Теорія атома гелію 334	
Наблизена теорія енергетичного спектра гелію (337).	
§ 38. Самоузгоджене поле 343	
Метод Хартрі (343). Зв'язок з варіаційним методом (345). Метод Фока з антисиметричними функціями (347).	
§ 39. Метод Томаса — Фермі 352	
Рівняння Томаса — Фермі (353). Рівняння Томаса — Фермі — Дірака (355).	
§ 40. Заключні зауваження до теорії атомів 361	
Врахування руху ядра (361). Періодична система елементів Менделєєва (364). Рентгенівські спектри (366).	
Розділ XII. Молекули	
§ 41. Адіабатичне наближення 368	

Розширення адіабатичної моделі (373)	
§ 42. Теорія молекул. Молекула водню. Гомеополярний зв'язок 375	
Спряжені валентності (380). Сили Ван-дер-Ваальса (382).	
§ 43. Коливна та обертальна структура молекулярних спектрів 385	
Про систематику спектрів двоатомних молекул (389).	
Розділ XIII. Кристали	
§ 44. Одноелектронне наближення 392	
Основи зонної теорії кристалів (393). Наближення, що виходить із зв'язаних електронів. Метод Блоха (397). Заповнення смуг енергії (401). Загальне обговорення зонного наближення (402).	
§ 45. Порушення періодичності потенціалу. Дефекти гратки. 404	
Поверхневі рівні Тамма (404). Метод ефективної маси (408).	
§ 46. Багатоелектронна теорія кристалів (конфігураційне представлення) 410	
Ортогоналізація атомних функцій (413). Екситони (414). Теорія феромагнетизму (417).	
§ 47. Теорія елементарних збуджень у напівпровідниках 420	
Загальна схема (421). Спінопозамкнений фон. Найпростіший випадок (425). Ефективне «двоочастинкове» рівняння Шредінгера для екситонів Мотта при спінопозамкненому фоні (427). Вільні квазічастинки (428). Взаємодія двійок та дірок (429).	
Розділ XIV. Теорія атомних зіткнень. Пружні зіткнення	
§ 48. Загальна теорія розсіяння 434	
Розсіяння силовим центром (436).	
§ 49. Дослідження загальних формул. Кулонівське поле	
Якісний розгляд загальних формул (441). Фази η_l та момент кількості руху розсіяної частинки (443). Розсіяння частинок кулонівським полем (446).	
§ 50. Деякі спеціальні питання. Потенціальна енергія як збурення. Борнівське наближення 450	
Умови придатності борнівського наближення (456). Квазікласичне наближення (459). Зіткнення однакових частинок (461).	
Розділ XV. Теорія атомних зіткнень. Непружні зіткнення	
§ 51. Загальна теорія атомних зіткнень. Непружні зіткнення при великих швидкостях 464	
Теореми збереження (464). Зіткнення електронів з атомами водню (466). Загальний випадок зіткнення двох систем (469). Зіткнення з перерозподілом частинок (470). Непружні зіткнення швидких електронів з атомами (472). Кутовий розподіл (475). Повні перерізи (476). Гальмівна здатність речовини (478).	
§ 52. Непружні повільні зіткнення 481	
Метод деформованих хвиль (481). Метод збурених стаціонарних станів (483). Метод комплекса частинок (484). Зіткнення між тяжкими частинками (489). Обмін енергією між поступальним рухом та молекулярним коливанням (490).	
Математичні додатки	
№ 1. Про теорію гільбертових просторів 496	
Інтеграл Лебега (496). Збіжність у середньому (498). Визначення гільбертового простору (499).	
№ 2. Нерівність Буняковського — Шварца 500	
№ 3. Поліноми Чебишева — Ерміта 501	
№ 4. Теорія сферичних функцій 502	

№ 5. Деякі властивості узагальнених поліномів Чебишева — Лагерра	507
№ 6. Оператори та групи	510
№ 7. Розв'язання рівняння вигляду $(\Delta + k^2 - U(r)) \psi = F(x, y, z)$	513
Метод розв'язання рівняння типу (д. 7.7) (514). Асимптотична форма розв'язку (516).	
Предметний покажчик	517

Навчальне видання

ГЛАУБЕРМАН Абба Юхимович

КВАНТОВА МЕХАНІКА

Навчальний посібник
для фізико-математичних факультетів
університетів

2-ге видання

Відповідальний редактор
В. М. Адамян

Надруковано з готового оригінал-макета

Завідувачка редакції *Т. М. Забанова*
Технічний редактор *С. Д. Баліка*

Формат 70×108/16. Ум. друк. арк. 46,20.
Тираж 300 прим. Зам. № 453 (103).

Видавництво і друкарня «Астропрінт»
65091, м. Одеса, вул. Разумовська, 21
Tel.: (0482) 37-07-95, 37-14-25, 33-07-17, (048) 7-855-855
www.astroprint.ua, www.stranichka.in.ua
e-mail: astro_print@ukr.net
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1373 від 28.05.2003 р.