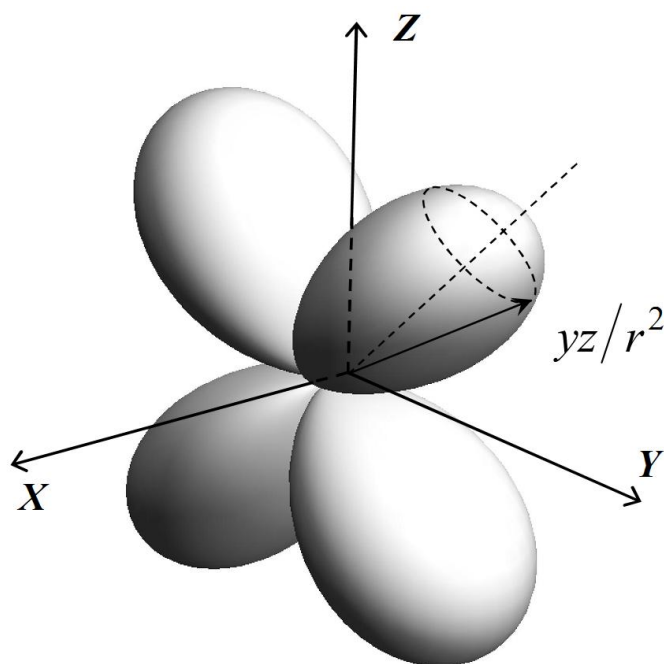


КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

**БОРОВИЙ М.О.
ОЛІХ О.Я.**

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

Частина 1



Київ - 2011

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

**БОРОВИЙ М.О.
ОЛІХ О.Я.**

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

(для студентів природничих факультетів)

Частина 1

Київ - 2011

Рецензенти
д-р фіз.-мат. наук, проф. С.Є. Зеленський
д-р фіз.-мат. наук, проф. М.В. Макарець

*Рекомендовано до друку вченою радою фізичного факультету
(протокол №3 від 21 листопада 2011 року)*

М.О. Боровий, О.Я. Оліх

Фізичні основи квантової механіки. Для студентів природничих факультетів. Частина 1. – **К.:**

У посібнику розглянуто експериментальні передумови виникнення квантової механіки та принципи побудови її математичного апарату, зокрема, основи операторного числення. Докладно викладено питання, які стосуються нестационарного та стаціонарного рівнянь Шрьодінгера, фізичного змісту хвильової функції. Проаналізовано співвідношення невизначеностей Гайзенберга та принцип доповнювальності Бора. Розглянуто закономірності руху частинки у центрально-симетричному полі, і як окремий випадок, кулонівському полі. Наведено приклади розв'язку ряду типових задач, а також задачі для самостійного розв'язку.

Для студентів природничих факультетів університетів.

ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1. Математичні основи квантової механіки	4
1.1. Експериментальні передумови квантової механіки	4
1.2. Постулати квантової механіки	11
1.3. Стаціонарне рівняння Шрьодінгера	19
1.4. Фізичний зміст та властивості хвильової функції	22
1.5. Властивості операторів фізичних величин	26
1.6. Ортонормованість власних функцій операторів фізичних величин	29
1.7. Диференціювання фізичних величини за часом	32
1.8. Матричне представлення операторів	35
1.9. Умова одночасного передбачуваного вимірювання фізичних величин	41
1.10. Явний вигляд операторів фізичних величин	41
1.11. Власні значення та власні функції операторів фізичних величин	47
1.12. Парність стану	54
1.13. Співвідношення невизначеностей Гайзенберга	56
1.14. Принцип доповнювальності Бора	63
РОЗДІЛ 2. Частинка у центрально-симетричному полі	65
2.1. Загальні властивості руху у центрально-симетричному полі	65
2.2. Поведінка радіальної частини хвильової функції на малих відстанях від силового центру	72
2.3. Умови нормування хвильової функції електрона у центрально-симетричному полі	73
2.4. Частинка у кулонівському полі (воднеподібний іон)	76
2.5. Основний стан воднеподібного іона	83
2.6. Кутовий та радіальний розподіл електронної густини у кулонівському полі	84
2.7. Представлення кутових залежностей орбіталей у прямокутній декартовій системі координат	88
Приклади розв'язку задач	92
Задачі для самостійного розв'язку	113
Відповіді до задач	117
ДОДАТОК. Хвильові функції електрона у кулонівському полі для $n = 1 \div 3$	118
ЛІТЕРАТУРА	120

РОЗДІЛ 1. Математичні основи квантової механіки

1.1. Експериментальні передумови квантової механіки

Квантова механіка є розділом фізики, який вивчає *методи опису та властивості мікросистем*^{*} різної природи (молекул, атомів, елементарних частинок).

Застосування методів квантової механіки для з'ясування закономірностей поведінки мікросистеми дозволяє поширити квантово-механічний підхід на опис фізичних властивостей *макросистем*, наприклад, твердих тіл та рідин, які складаються з великої кількості окремих атомів чи молекул.

Основні принципи квантової механіки були сформульовані у 20-х роках минулого сторіччя в роботах видатних фізиків В. Гайзенберга, Е. Шрьодінгера, М. Борна, П. Дірака, Л. де Бройля, Н. Бора. Необхідність розробки нового на той час підходу до опису процесів мікросвіту була зумовлена неспроможністю класичної фізики пояснити ряд відомих експериментальних фактів. Розглянемо найбільш важливі приклади.

1. Закони теплового випромінювання. Спроба застосування класичної електродинаміки, основу якої складають рівняння Максвела, та статистичної фізики, зокрема, теореми Больцмана про рівнорозподіл енергії системи за ступенями вільності, до визначення функції розподілу енергії у спектрі випромінювання абсолютно чорного тіла виявилася невдалою – отриманий вираз (формула Релея-Джинса) в області малих довжин хвиль (високих частот) передбачав залежність від енергії, протилежну до тієї, що спостерігалася експериментально. Узгодження з експериментом було досягнуто у теоретичній роботі М. Планка (1900р.), в якій вперше введено поняття "квант енергії". Планк постулював, що *енергія гармонічного осцилятора, який випромінює чи поглинає електромагнітні хвилі, може приймати тільки дискретні значення*

$$E = nh\nu, \quad (1.1)$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$ – ціле число, ν – частота електромагнітного випромінювання, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – універсальна фізична стала, що отримала назву *сталої Планка*.

^{*} Термін "мікросистема" для позначення елементарних частинок, атомів та молекул склався історично і є загальноприйнятим, хоча і не зовсім точним – один мікромметр майже на чотири порядки перевищує характерні розміри атома.

2. Закони зовнішнього фотоефекту. Зовнішній фотоефект – явище, при якому опромінення поверхні металів світлом чи ультрафіолетовими променями супроводжується вибиванням вільних електронів з поверхні. Вперше зовнішній фотоефект спостерігався Г. Герцем (1887р.) і в подальшому досліджувався А. Столетовим (1888р.) та П. Ленардом (1899р.). Виявилось, що два з трьох встановлених законів фотоефекту не можуть бути пояснені з точки зору класичної фізики. Зокрема, класична електродинаміка не змогла вказати причину існування червоної границі фотоефекту - мінімальної частоти світла ν_0 , при якій дане явище ще відбувається, а при усіх частотах $\nu < \nu_0$ фотоефект не спостерігається. Також несумісним з класичною електромагнітною теорією є і той факт, що максимальна кінетична енергія фотоелектронів прямо пропорційна частоті світла і не залежить від інтенсивності світлового потоку. Несуперечливе пояснення законів фотоефекту було дано А. Ейнштейном (1905р.) в рамках гіпотези світлових квантів. Розвиваючи ідеї М.Планка щодо квантування енергії, Ейнштейн запропонував розглядати розповсюдження електромагнітної хвилі у вигляді окремих просторово-локалізованих утворень – світлових квантів, енергія яких визначається формулою

$$E = h\nu. \quad (1.2)$$

В подальшому світлові кванти отримали назву *фотонів*. Дуже важливо, що при опроміненні металу кожен світловий квант взаємодіє тільки з одним електроном і поглинається ним повністю, передаючи електрону всю свою енергію $h\nu$. Тоді закон збереження енергії для кожного акту взаємодії фотона з вільним електроном набуває вигляду:

$$h\nu = \frac{mV_{\max}^2}{2} + A_e, \quad (1.3)$$

де A_e – робота виходу електрона з металу; $mV_{\max}^2/2$ – кінетична енергія, яку має електрон, вибитий з тонкого приповерхневого шару. Такий електрон не зазнає зіткнень з іншими вільними електронами та атомами металу, тому його кінетична енергія є максимальною в порівнянні з тими електронами, які проходять до поверхні певний шлях з більш глибоких шарів металу. Формула (1.3) отримала назву *рівняння Ейнштейна для зовнішнього фотоефекту*. У подальшому ідеї Ейнштейна стосовно існування світлових квантів знайшли блискуче

експериментальне підтвердження, наприклад, у відомих дослідах В. Боте (1925р.).

3. Закономірності у лінійчатих спектрах. На початку минулого сторіччя було накопичено значну кількість спектроскопічних даних, які вказували на те, що в оптичних, ультрафіолетових та інфрачервоних спектрах атомів спостерігаються набори вузьких спектральних ліній різних довжин хвиль. Для кожного хімічного елемента відповідний набір довжин хвиль є строго індивідуальним, тобто фактично виступає "визитівкою" цього елемента. Було встановлено, що експериментальні значення хвильових чисел спектральних ліній (хвильове число - величина, обернена до довжини хвилі, $\kappa = 1/\lambda$), можна отримати як комбінацію значень деяких величин, які мають назву *спектральних термів*. У свою чергу, спектральний терм є функцією цілих чисел, відтак набори хвильових чисел, що експериментально реєструються, можна представляти у вигляді:

$$\kappa = T(n) - T(m), \quad (1.4)$$

де n та m - цілі числа. Наведений вище вираз був отриманий В. Рітцем (1908р.), відповідно він отримав назву *комбінаційного принципу Рітца*. Зокрема, для атома водню вираз (1.4) набуває вигляду

$$\kappa = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (1.5)$$

де $m > n$, величина $R_H = 109677,593 \text{ см}^{-1}$ називається сталою Рідберга для атому водню. Спроба класичного пояснення комбінаційного принципу як відображення електронних коливань з різними частотами виявилася невдалою, оскільки при такому підході передбачалося існування як коливання з деякою основною частотою, так і гармонік з більш високими кратними частотами. Однак, набори спектральних ліній, які б мали відповідати кратним частотам коливань електронів, експериментально не спостерігалися.

4. Планетарна модель атома та постулати Н. Бора. Досліди Е. Резерфорда з розсіювання α -частинок тонкими металевими фольгами (1911р.) однозначно довели, що основна маса атома сконцентрована в ядрі, розміри якого на 4–5 порядків менші за розміри самого атома і складають $10^{-14} \div 10^{-15}$ м. Однак, згідно з теоремою Ірншоу, будь яка система статичних зарядів є нестійкою. Тому модель атома як утворення, що складається з нерухомих електронів та позитивно

зарядженого ядра, була відхилена. Однак, і запропонована планетарна модель, згідно з якою електрони обертаються навколо ядра, як планети навколо Сонця, також не забезпечувала стійкість атому. Дійсно, обертальний рух завжди характеризується наявністю доцентрового прискорення, а рух електрона з прискоренням, відповідно до законів класичної електродинаміки, повинен супроводжуватися випромінюванням електромагнітних хвиль. Випромінюючи, електрон буде втрачати енергію і наближатися до ядра. Виконані оцінки показали, що за час порядку 10^{-8} с електрон повинен "впасти" на ядро, що очевидно суперечить різноманіттю стабільно існуючих атомів. Отже, і в цьому випадку класична фізика виявилася безсилою при спробі пояснити результати експерименту. Для подолання цих суперечностей Н. Бор (1913р.) запропонував постулювати стійкість планетарної моделі. Це реалізовувалося через *два постулати*:

1. З усіх колових орбіт, по яким може рухатися електрон навколо ядра, реалізуються тільки *стаціонарні орбіти*, рухаючись по яким електрон *не випромінює електромагнітні хвилі*. Момент імпульсу електрона на стаціонарній орбіті визначається квантовою умовою:

$$m V r = n \hbar, \quad (1.6)$$

де V – лінійна швидкість електрона; m – маса електрона; r – радіус колової орбіти; $n = 1, 2, 3, \dots$ – цілі числа; $\hbar = h / 2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34}$ Дж · с – *зведена стала Планка*.

2. При переході електрона зі однієї стаціонарної орбіти, на якій його повна енергія E_1 , на іншу стаціонарну орбіту з енергією E_2 *випромінюється чи поглинається світловий квант (фотон)* з енергією:

$$h\nu = E_1 - E_2, \quad (1.7)$$

Постулати Бора були важливим кроком у створенні квантової теорії мікрочастинок. Зокрема, використання першого постулату (1.6) разом з рівняннями класичної механіки дозволило отримати значення енергії електрона на стаціонарних орбітах в атомі водню, тобто енергії *стаціонарних станів* такого атому. Спираючись на другий постулат (1.7) було обчислено усі можливі частоти світлових квантів, які можуть випромінюватися чи поглинатися атомом водню, та виконано їх порівняння з частотами ліній відомих на той час спектральних серій Лаймана ($n = 1$), Бальмера ($n = 2$) та Пашена ($n = 3$). Результат виявився вражаючим – відмінність між значеннями сталої Ридберга,

визначеної експериментально та обчисленої за теорією Бора, складала лише 0,05% (!). Однак, спроба використати постулати Бора вже при описі руху двох електронів в полі ядра (атом гелію) виявилася вкрай невдалою, оскільки отримані значення частот спектральних ліній принципово відрізнялися від даних експерименту. Крім того, навіть для атома водню не вдалося правильно розрахувати інтенсивності основних спектральних ліній. Обмеженість теорії Бора була зумовлена її внутрішньою неузгодженістю – фактично ця теорія базувалася на використанні апарату класичної механіки, справедливої для опису руху *макрочастинок*, а перехід до *мікросистем*, наприклад, електрона в атомі, забезпечувався тільки застосуванням наведених вище постулатів. Тим не менш, теорія Бора відіграла значну роль у створенні послідовної квантової теорії мікросвіту, оскільки вперше ввела поняття стаціонарних станів атомів, а процеси випромінення та поглинання пояснювала переходами між такими дискретними (з точки зору енергії) станами.

5. Ефект Комптона. У 1922 році А. Комптон, досліджуючи розсіювання графітом рентгенівського випромінення з певною довжиною хвилі λ_0 , виявив, що у *розсіяному пучку окрім хвиль з довжиною λ_0 присутні і рентгенівські промені з децю більшою довжиною хвилі $\lambda > \lambda_0$, причому величина λ залежить від кута θ між первинним та розсіяним променями:*

$$\lambda - \lambda_0 = \lambda_C (1 - \cos \theta), \quad (1.8)$$

де $\lambda_C = 0,0243 \text{ \AA}$ – так звана *комptonівська довжина хвилі* для електрона. В подальшому було встановлено, що це явище пов'язане з розсіюванням рентгенівських хвиль вільними електронами, які завжди присутні у металах та напівпровідниках. Але усі спроби описати появу довгохвильового компонента λ у розсіяному рентгенівському пучку в рамках класичної електродинаміки виявилися безрезультатними. Водночас, експериментальні факти можна пояснити, якщо припустити, що на вільних електронах *пружно* розсіюються *окремі* кванти електромагнітного поля – фотони (при пружному розсіюванні фотон передає вільному електрону тільки частку своєї енергії, на відміну від явища фотоефекту). Розглядаючи фотон як частинку з імпульсом

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (1.9)$$

($\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$ – хвильовий вектор фотона, \vec{n} – орт у напрямку розповсюдження фотона) і застосовуючи закони збереження імпульсу та енергії для співудару фотона з вільним електроном, Комптон зміг теоретично отримати (1923р.) співвідношення (1.8), причому виявилось, що $\lambda_c = h/mc$ (m – маса електрона, c – швидкість світла у вакуумі). В подальшому було з'ясовано, що фотони за своїми властивостями дійсно можна розглядати як частинки з імпульсом $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ та енергією $E = h\nu = \frac{h}{2\pi} 2\pi\nu = \hbar\omega$. Важлива особливість цих

частинок полягає у тому, що вони *рухаються зі швидкістю світла*. Як наслідок, маса фотона дорівнює нулю. (У сучасній фізиці масою тіла називають величину, *однакову у всіх інерціальних системах відліку*, яка дорівнює $m = c^{-2} \sqrt{E^2 - p^2 c^2}$; де E та p – повна енергія та імпульс тіла відповідно. Враховуючи вирази для імпульсу та енергії фотона, маємо $m = 0$.)

Таким чином, наведені експериментальні дані свідчать про те, що за певних умов електромагнітне випромінення виявляє *корпускулярні властивості* і виступає як потік просторово-локалізованих частинок – фотонів. Однак в інших експериментах, а це цілий ряд класичних дослідів з інтерференції, дифракції, поляризації та дисперсії світла, проявляються *хвильові властивості* електромагнітного випромінення. Отже, електромагнітне випромінення, зокрема, світло, виступає і як *хвилі*, і як *частинки* (фотони). Така **подвійність природи електромагнітного випромінення, яка проявляється у наявності як хвильових, так і корпускулярних властивостей, отримала назву корпускулярно-хвильового дуалізму**. На перший погляд, корпускулярно-хвильовий дуалізм є деяким парадоксом, особливо коли кажуть, що світло *одночасно* є і хвилями, і частинками. Однак, уважний аналіз показує, що, наприклад, неможливо одночасно визначити через яку щілину при реалізації досліду за схемою Юнга проходить фотон і при цьому спостерігати на екрані інтерференційну картину. Тобто, корпускулярна локалізація фотона у просторі унеможливорює спостереження такого хвильового явища, як інтерференція. Іншими словами, експериментальне спостереження однієї з складових – корпускулярної чи хвильової, руйнує можливість *одночасного* спостереження іншої складової. Отже, корпускулярно-хвильовий дуалізм світла фактично свідчить про *визначальну роль вибору*

експериментального методу спостереження – в одних експериментах електромагнітне випромінення виявляє корпускулярні властивості, в інших – хвильові.

6. Хвилі де Бройля. Важливий крок у розвитку ідей корпускулярно-хвильового дуалізму зробив Луї де Бройль (1924р.), припустивши, що **руху будь-якої корпускулярної частинки відповідає певна хвиля, неподільно зв'язана з такою частинкою.** Поширюючи співвідношення (1.9), яке визначає зв'язок між імпульсом фотона та довжиною хвилі електромагнітного випромінення, на рух будь якої частинки, де Бройль визначив довжину відповідної хвилі:

$$p = \hbar k = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{\lambda_B} = \frac{h}{\lambda_B} \quad (1.10a)$$

або

$$\lambda_B = \frac{h}{p} \quad (1.10б)$$

де $\vec{p} = m\vec{V}$ – імпульс частинки. Довгий час де Бройль вважав, що ці хвилі (які отримали назву *хвиль де Бройля*) пов'язані з хвильовими процесами у реальних фізичних полях. Однак пізніше було встановлено статистичний зміст хвиль де Бройля як "хвиль імовірності".

Існування хвильових властивостей у корпускулярних частинок було блискуче підтверджено у дослідях Девісона та Джермера (1927р.). В цих експериментах досліджувалося відбивання моноенергетичного пучка електронів від монокристалів нікелю. Причому різні значення довжини хвиль де Бройля електронів пучка досягалися завдяки зміни значення прискорюючої напруги. Дійсно, кінетична енергія $E = p^2 / 2m$, якої набувають електрони, визначається роботою сил електричного поля $E = eU$ (e – заряд електрона, U - прискорююча напруга), тому $p = \sqrt{2meU}$. Отже, довжина хвилі де Бройля при вказаній прискорюючій напрузі дорівнює $\lambda_B = h / \sqrt{2meU}$. Основний результат дослідження полягав у тому, що при падінні електронного пучка з заданою довжиною хвилі де Бройля на монокристал, поверхня якого паралельна сімейству атомних площин з міжплощинною відстанню d_{hkl} , під певними кутами θ_{\max} спостерігалися максимуми інтенсивності пучка відбитих електронів. Виявилося, що умова спостереження цих

максимумів визначається добре відомим рівнянням Брегів для інтерференції рентгенівських променів: $2d_{hkl} \sin \theta_{\max} = n\lambda$, n – цілі числа. Таким чином, в дослідах Девісона та Джермера було однозначно доведено, що система електронів, які рухаються зі швидкістю V , дифрагує на кристалічній ґратці як хвиля з довжиною $\lambda_B = h/mV$.

Узагальнюючи результати наведених дослідів, можна зробити важливий висновок – прояв хвильових та корпускулярних властивостей фізичних мікрооб'єктів *залежить від умов конкретного фізичного експерименту*. В одних дослідах (наприклад, фотоефект чи ефект Комптона) проявляються тільки корпускулярні властивості світла, але втрачається можливість прояву хвильових властивостей – в таких дослідах неможливо ще й спостерігати інтерференцію чи дифракцію світлових хвиль. З іншого боку, при дифракції пучка електронів, наприклад, на двох щілинах, принципово неможливо визначити, через яку з щілин проходить кожен з електронів. Спроба такого визначення одразу зруйнує інтерференційну картину на фотоплівці чи сцинтиляційному екрані. Отже, *існує дві групи фізичних експериментів – в одній з них виявляються **корпускулярні**, в іншій – **хвильові** властивості мікрооб'єктів*. В експериментах першої групи існує принципова можливість *точно* визначити координати кожної частинки (x, y, z) в певний момент часу t , але при цьому ніяк не проявляються хвильові властивості частинок. В експериментах другої групи, навпаки, проявляються хвильові властивості мікрооб'єктів, наприклад, спостерігається інтерференційна світла, що дозволяє визначити відповідну довжину хвилі, а за нею – імпульс $p = h/\lambda$ та енергію фотонів $E = h\nu = hc/\lambda$. Однак при цьому неможливо визначити координати (x, y, z) окремих фотонів в кожний момент часу. Таким чином, при побудові методу опису мікрооб'єктів обов'язково необхідно враховувати, що *інформація про ті чи інші фізичні властивості отримується в результаті **вимірювання**, яке виконується над таким мікрооб'єктом*.

1.2. Постулати квантової механіки

Розглянемо більш детально процедуру отримання інформації про стан деякого макрооб'єкту при вимірюванні його певної фізичної характеристики. Наприклад, будемо розглядати рух кульки, кинутої горизонтально з деякої висоти. Для визначення положення кульки у

даний момент часу застосуємо короткі спалахи лампи і будемо зафіксувати положення тіні від кульки на екрані. Якщо спалахи відбуваються зі значною частотою, то тіні на екрані будуть зливатися в суцільну лінію, яка і визначає траєкторію руху кульки (рис. 1). При такій постановці досліду немає принципових обмежень для зменшення проміжків часу між послідовними спалахами, так що $\Delta t \rightarrow dt$; відповідно, і відстань між положеннями тіні $\Delta x \rightarrow dx$. Отже, в такому експерименті можна визначити миттєву швидкість кульки у кожний момент часу як відношення $V = dx/dt$. При цьому неявно покладається, що будь-якого впливу на рух кульки з боку фотонів світла немає. Будемо зменшувати кульку, доки вона не зведеться до одного єдиного електрона (переходимо від макро- до мікроб'єкта). Тепер дослід буде полягати у тому, щоб реєструвати кожен фотон, який розсіюється при взаємодії з

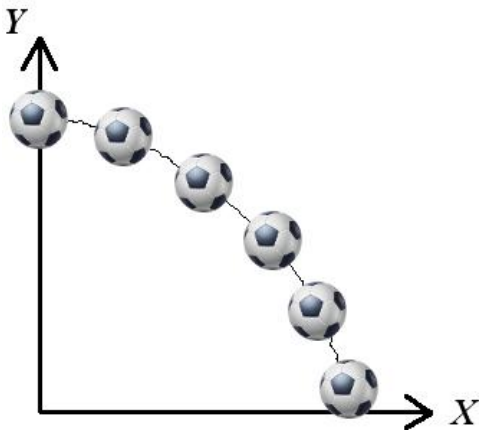


Рис. 1. Траєкторія руху макрочастинки

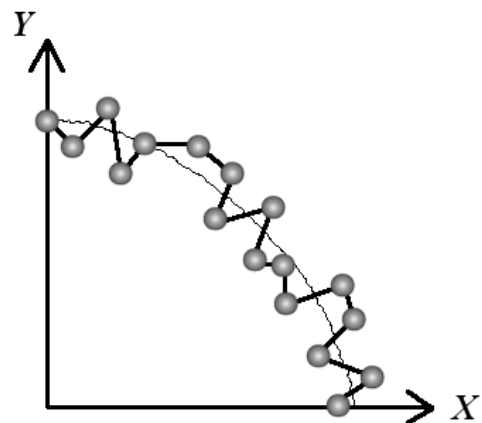


Рис. 2. Положення мікрочастинки через проміжки часу dt

"кулькою-електроном". Очевидно, в кожному акті взаємодії буде відбуватися пружне розсіювання фотона на електроні (ефект Комптона), так що навіть при двох послідовних актах розсіювання, які відбуваються через дуже малий проміжок часу dt , точки, у які потрапляють фотони на екрані, можуть помітно відрізнятися. На рис. 2 наведено ламану лінію, що з'єднує послідовні положення таких точок.

Як видно, тепер при $\Delta t \rightarrow dt$ вже не можна стверджувати, що обов'язково $\Delta x \rightarrow dx$, навпаки, відстані між послідовними положеннями Δx можуть виявитися цілком кінцевими. Але це означає, що втрачається сенс визначення миттєвої швидкості як відношення двох нескінченно малих величин dx/dt , оскільки виникають ситуації, коли значення $\Delta x/dt$ будуть нескінченно великими. При цьому втрачає

сенса і класичне поняття траєкторії руху частинки як неперервної лінії, дотична до якої у кожній точці визначає напрямок вектору \vec{V} .

Отже, наведений приклад показує, що *при визначенні положення мікрооб'єкта (наприклад, електрона) вже не можна нехтувати взаємодією такого мікрооб'єкта з приладом*. В нашому прикладі роль приладу виконували фотони, які розсіюються електроном і реєструються на екрані. Аналіз такого роду експериментів дозволив Н.Бору сформулювати так званий **квантовий постулат**:

будь-яке спостереження квантового мікрооб'єкта обов'язково передбачає його взаємодію з засобами спостереження (приладами), причому така взаємодія принципово не може бути меншою за сталу Планка h .

Згідно з цим принципом кожний акт вимірювання певного параметру мікрооб'єкту характеризується *квантовою неподільністю* приладу та мікрооб'єкту, причому мірою цієї неподільності є стала Планка. Саме тому цю величину інколи називають *квантом дії* (нагадаємо, що дією у класичній механіці є фізична величина, яка визначається добутком енергії на час). Дуже важливо, що певного значення та чи інша фізична величина *набуває саме в результаті вимірювання*, і те, яким це значення буде у кожному конкретному вимірюванні, визначається як *фізичними властивостями мікрооб'єкта*, так і процедурою вимірювання, тобто *умовами експерименту*.

Отже, у мікросвіті значення тієї чи іншої фізичної величини, що характеризує стан мікрооб'єкта, може бути отримане тільки в результаті *вимірювання* цієї величини за допомогою відповідного *приладу*. Загальну схему такого експерименту можна представити наступним чином (рис. 3): *макроскопічний* прилад, який вимірює фізичну величину f , діє на *мікрооб'єкт* і в результаті вимірювання величина f набуває певного значення f_n .

Оскільки кожний акт взаємодії приладу та мікрооб'єкту характеризується *квантовою неподільністю* (квантовий постулат Бора), то при повторних вимірюваннях можуть спостерігатися і *інші значення* f_k, f_m, \dots , тощо. Таким чином, квантова індивідуальність кожного вимірювання визначає *статистичний характер* отриманих результатів – результатом досліду є *статистична вибірка* значень $\{f_n\}$. Зрозуміло, що кожний мікрооб'єкт має свої особливі властивості і результати вимірювань над різними мікрооб'єктами будуть відображувати ці властивості.

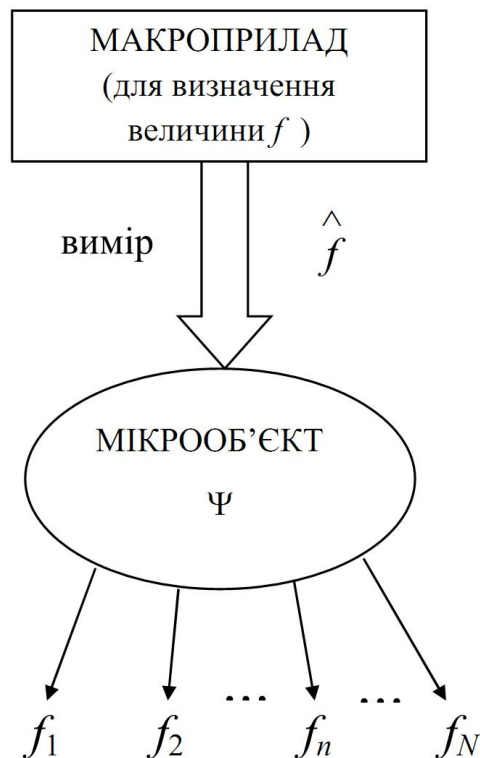


Рис. 3. Схема вимірювання у квантовій механіці

Підсумовуючи наведене вище, можна зробити висновок, що математичний апарат квантової механіки повинен відображувати наступні ключові особливості дослідження мікросвіту:

- інформація про стан мікрооб'єкту може бути отримана при *вимірюванні над мікрооб'єктом за допомогою макроприладу*;
- в результаті вимірювань будуть визначатися *статистичні набори значень фізичних величин*.

Виявилось, що найбільш вдале математичне відображення вказаних особливостей дослідження мікросвіту досягається при використанні **апарату математичних операторів**. Як відомо, в математиці оператор (\hat{A}) – це певна дія, яка переводить одну функцію (ϕ) в іншу (φ), тобто

$$\hat{A}\phi = \varphi. \quad (1.11)$$

Наприклад, оператор похідної d/dx переводить квадратичну функцію $\phi = ax^2$ у лінійну функцію $\varphi = 2ax$ тощо. Як видно, дія оператора на функцію досить вдало математично відображує процес вимірювання, а саме, дію макроприладу на мікрооб'єкт, в результаті чого деяка фізична величина набуває певного значення. Очевидно, що при цьому стан

мікрооб'єкту повинен описуватися певною функцією, яка б містила інформацію про фізичні властивості такого об'єкту.

Наведені міркування дозволяють сформулювати **основні постулати квантової механіки**:

1 постулат. *Кожній фізичній величині f ставиться у відповідність певний математичний оператор \hat{f} .*

Значення фізичної величини f , які можуть бути отримані при вимірюваннях $\{f_n\}$, називаються *власними значеннями* оператора. Сукупність власних значень утворює *спектр оператора*. Залежно від фізичних властивостей мікросистеми спектр оператора може бути як *дискретним*, так і *неперервним*.

2 постулат. *Стан квантової мікросистеми може бути описаний певною комплексною функцією координат та часу $\psi(\vec{r}, t)$ – хвильовою функцією.*

Саме хвильова функція містить повну інформацію про фізичні властивості того чи іншого мікрооб'єкту та його специфіку як у даний момент часу, так і наступні моменти.

Таким чином, вимірювання фізичної величини за допомогою приладу (дія оператора \hat{f} на хвильову функцію мікросистеми), в результаті якого фізична величина набуває певного значення f , можна відобразити *операторним рівнянням*:

$$\hat{f} \psi = f \psi. \quad (1.12)$$

Для подальшої побудови математичного апарату квантової механіки введемо поняття *передбачуваного вимірювання*. Вимірювання є *передбачуваним*, якщо в результаті його деяке власне значення f_n спостерігається з *достовірністю*, тобто з імовірністю $P_n = 1$. Прийmemo, що кожному передбачуваному вимірюванню f_n відповідає стан з хвильовою функцією ψ_n , яка називається *власною функцією оператора* фізичної величини. Тоді, передбачуване вимірювання можна описати наступним операторним рівнянням

$$\hat{f} \psi_n = f_n \psi_n. \quad (1.13)$$

Отже, кожному оператору \hat{f} фізичної величини ставиться у відповідність сукупність власних значень $\{f_n\}$ та сукупність власних функцій $\{\psi_n\}$. Передбачуване вимірювання f_n можливе лише тоді, коли мікросистема перебуває у стані з хвильовою функцією ψ_n .

3 постулат. Якщо в результаті вимірювання фізичної величини f може спостерігатися будь-яке з власних значень $\{f_n\}$ оператора цієї величини, кожне зі своєю ймовірністю, то хвильова функція квантової мікросистеми може бути представлена у вигляді лінійної комбінації власних функцій $\{\psi_n\}$ оператора цієї величини (принцип суперпозиції станів)

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n. \quad (1.14)$$

Підсумовування в (1.14) виконується від $n = 1$ до $n = N$, де N - кількість власних функцій оператора \hat{f} . Коефіцієнти c_n визначають дуже важливу статистичну характеристику вимірювань, а саме, квадрат модуля коефіцієнта $c_n c_n^* = |c_n|^2$ є імовірністю, з якою експериментально спостерігається значення f_n : $P_n = |c_n|^2$. (Нагадаємо, що імовірність визначається як $P_n = \lim_{M \rightarrow \infty} (N_{f_n} / N_{sum})$, де N_{sum} – загальна кількість вимірювань, N_{f_n} – кількість вимірювань, в результаті яких було отримане саме значення f_n ; якщо M має кінцеве значення, то P_n точніше називати частотою появи значення f_n .)

Розглянемо приклад, коли оператору \hat{f} відповідають тільки два власних значення f_1 та f_2 (власні функції відповідних станів ψ_1 та ψ_2). Тоді, хвильова функція системи може бути представлена у вигляді $\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$, а в результаті вимірювань будуть спостерігатися тільки значення f_1 та f_2 з імовірностями $|c_1|^2$ та $|c_2|^2$ відповідно.

Справедливе і зворотне твердження: якщо хвильова функція системи представлена у вигляді лінійної комбінації власних функцій оператора деякої фізичної величини, то в результаті вимірювання цієї величини будуть спостерігатися тільки власні значення f_n , кожне з своєю імовірністю $P_n = |c_n|^2$.

Принцип суперпозиції квантових станів відіграє надзвичайно важливу роль у математичному апараті квантової механіки, оскільки вказує загальний метод побудови хвильової функції мікросистеми. Суть цього методу полягає у тому, що *будь-який квантовий стан може бути представлений у вигляді розкладу за базисними станами*, роль яких відіграють власні стани $\{\psi_n\}$ оператора тієї чи іншої фізичної величини. Нагадаємо, що схожим чином вектор \vec{a} може бути розкладений за базисними векторами $\{\vec{e}_i\}$, наприклад, у декартовій системі координат $\vec{a} = a_x \vec{e}_x + a_y \vec{e}_y + a_z \vec{e}_z$. Важливо, що базисні вектори (орти) $\{\vec{e}_i\}$ є *нормованими* ($|\vec{e}_x| = |\vec{e}_y| = |\vec{e}_z| = 1$) та *взаємно ортогональними* ($\vec{e}_i \vec{e}_j = 1$ при $i = j$ та $\vec{e}_i \vec{e}_j = 0$ при $i \neq j$). Отже, запис $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ фактично означає розклад квантового стану ψ за базисними станами $\{\psi_n\}$. Пізніше буде доведено, що базисні стани $\{\psi_n\}$ також є нормованими та взаємно ортогональними.

4 постулат. *Хвильова функція системи $\psi(\vec{r}, t)$ може бути визначена при розв'язку диференціального рівняння, яке називають рівнянням Шрьодінгера.*

Зокрема, для частинки масою m , яка рухається у силовому полі з потенціальною енергією $U(\vec{r}, t)$ рівняння Шрьодінгера має вигляд:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (1.15)$$

де Δ – оператор Лапласа (у декартовій системі координат $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$); $i = \sqrt{-1}$.

Як видно з (1.15), *хвильова функція в загальному випадку є комплексною функцією координат частинки та часу.*

Рівняння (1.15), яке ще називають **рівнянням Шрьодінгера, що залежить від часу (часовим рівнянням Шрьодінгера)**, було отримано Е. Шрьодінгером у циклі робіт 1926 року. При його отриманні використано ідеї де Бройля про хвильові властивості частинок а також

так звану "оптико-механічну аналогію" – подібність руху частинки у потенціальному силовому полі до розповсюдження світлового променя в оптично-неоднорідному середовищі. (За умови встановлення відповідності між потенціальною енергією $U(r)$ та залежністю показника заломлення $n(r)$ траєкторія руху частинки та форма лінії, що описує світловий промінь, подібні).

Для ілюстрації розглянемо найпростіший випадок, який відповідає руху вільної частинки (тобто такої, що для неї $U(\vec{r}, t) = 0$). За цієї умови частинці з імпульсом \vec{p} можна поставити у відповідність *плоску* хвилю де Бройля

$$\psi(\vec{r}, t) = C \exp\left(-i(\omega t - \vec{k} \vec{r})\right), \quad (1.16)$$

де $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ – хвильовий вектор, $\vec{p} = p_x \vec{e}_x + p_y \vec{e}_y + p_z \vec{e}_z$; ω – частота хвилі де Бройля.

Знаходячи частинні похідні від $\psi(\vec{r}, t)$ за координатами (x, y, z) , маємо

$$\frac{\partial^2 \psi(\vec{r}, t)}{\partial x^2} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \psi(\vec{r}, t);$$

$$\frac{\partial^2 \psi(\vec{r}, t)}{\partial y^2} = -\frac{p_y^2}{\hbar^2} \psi(\vec{r}, t);$$

$$\frac{\partial^2 \psi(\vec{r}, t)}{\partial z^2} = -\frac{p_z^2}{\hbar^2} \psi(\vec{r}, t);$$

отже

$$\frac{\partial^2 \psi(\vec{r}, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(\vec{r}, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(\vec{r}, t)}{\partial z^2} = -\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{\hbar^2} \psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi(\vec{r}, t);$$

$$\Delta \psi(\vec{r}, t) = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi(\vec{r}, t);$$

$$p^2 = -\hbar^2 \frac{\Delta \psi(\vec{r}, t)}{\psi(\vec{r}, t)}. \quad (1.17)$$

Аналогічно, частинна похідна за часом

$$\frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -i\omega \psi(\vec{r}, t),$$

$$\omega = i \frac{1}{\psi(\vec{r}, t)} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (1.18)$$

При малих швидкостях ($V \ll c$, де c – швидкість світла у вакуумі) кінетична енергія вільної частинки (K) може бути визначена через її імпульс за допомогою класичного співвідношення $K = p^2 / 2m$. З іншого боку, вона пов'язана з частотою хвилі де Бройля квантовим співвідношенням $K = \hbar\omega$. Поєднуючи ці два вирази можемо записати: $p^2 = 2m \hbar\omega$, або

$$-\hbar^2 \frac{\Delta \psi(\vec{r}, t)}{\psi(\vec{r}, t)} = \frac{2m \hbar i}{\psi(\vec{r}, t)} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (1.19)$$

З останнього виразу остаточно отримуємо

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (1.20)$$

Як видно, за умови вільного руху частинки рівняння (1.20) збігається з (1.15), а функція $\psi(\vec{r}, t)$ описує розповсюдження хвилі де Бройля у просторі та часі. Відзначимо, що наведені міркування не можна розглядати як виведення рівняння Шрьодінгера, вони лише ілюструють один з можливих підходів щодо реалізації ідей де Бройля.

1.3. Стаціонарне рівняння Шрьодінгера

Важлива особливість часового рівняння Шрьодінгера (1.15) полягає у тому, що за певних умов його можна суттєво спростити.

Наприклад, розглянемо рух частинки у *стаціонарному полі*, для якого потенціальна енергія не змінюється з часом: $U(\vec{r}, t) \equiv U(\vec{r})$. В цьому випадку хвильову функцію можна представити у вигляді добутку двох функцій, одна з яких залежить тільки від координат частинки ($\varphi(\vec{r})$), а інша – тільки від часу ($f(t)$):

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})f(t). \quad (1.21)$$

Підставимо (1.21) у (1.15) і в результаті отримаємо:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta(\varphi f) + U(\varphi f) &= i\hbar \frac{\partial(\varphi f)}{\partial t}, \\ -\frac{\hbar^2}{2m}f\Delta\varphi + U\varphi f &= i\hbar\varphi \frac{\partial f}{\partial t}, \end{aligned}$$

Помножимо ліву і праву частини рівняння на величину $(\varphi^{-1} f^{-1})$.
Тоді

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\varphi}\Delta\varphi + U = i\hbar\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial t}. \quad (1.22)$$

В лівій частині співвідношення (1.22) містяться величини, які залежать лишень від координат, а у правій – тільки від часу. Тому рівність (1.22) можлива тільки за єдиної умови, коли права та ліва частини рівняння одночасно дорівнюють деякій сталій величині E , яка за розмірністю співпадає з енергією і дійсно визначає *енергію частинки*:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\varphi}\Delta\varphi + U = i\hbar\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial t} = E.$$

Спираючись на останній вираз можемо записати два незалежних рівняння:

а)
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\varphi}\Delta\varphi + U = E;$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi + U\varphi = E\varphi;$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r})\right]\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}). \quad (1.23)$$

б)
$$i\hbar \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial t} = E;$$

$$\frac{\partial f}{f} = -i \frac{E}{\hbar} dt.$$

Рівняння (1.23) отримало назву **стаціонарного рівняння Шрьодінгера**. Воно визначає *енергію* частинки E та координатну частину хвильової функції $\varphi(\vec{r})$ у *стаціонарному* потенціальному полі $U(\vec{r})$.

Уважний розгляд рівняння (1.23) дозволяє помітити, що воно, фактично, є рівнянням на визначення власних значень та власних функцій оператора, який міститься у квадратних дужках. Такий оператор називають **оператором Гамільтона** для частинки у потенціальному полі $U(\vec{r})$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r}). \quad (1.24)$$

Оператор Гамільтона складається з двох доданків: один – *оператор потенціальної енергії*, який збігається з потенціальною енергією частинки $\hat{U}(\vec{r}) \equiv U(\vec{r})$; інший – *оператор кінетичної енергії* частинки

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta. \quad (1.25)$$

Отже, оператор Гамільтона є *оператором повної енергії* частинки:

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{U}.$$

Таким чином, стаціонарне рівняння Шрьодінгера є операторним рівнянням на відшукування власних значень та власних функцій оператора повної енергії частинки

$$\hat{H} \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}). \quad (1.26)$$

Розглянемо рівняння (б). Інтегруючи його зліва і справа, отримаємо

$$\int \frac{\partial f}{f} = -i \int \frac{E}{\hbar} dt + C,$$

$$\ln f = -i \frac{E}{\hbar} t + \ln C.$$

При $t = 0$ маємо $\ln f(0) = \ln C$, а отже

$$f(t) = f(0) \exp(-i \frac{E}{\hbar} t). \quad (1.27)$$

Як видно, еволюція квантової системи у часі описується *періодичною* функцією $f(t)$.

Остаточно можемо зробити висновок, що хвильова функція частинки у стаціонарному потенціальному полі має визначатися хвильовою функцією

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \cdot \exp(-i \frac{E}{\hbar} t). \quad (1.28)$$

1.4. Фізичний зміст та властивості хвильової функції

Фізичний зміст хвильової функції був з'ясований у М. Борном у роботах, опублікованих у 1926р. Нехай частинка рухається у межах фізично доступного об'єму τ . Виберемо в межах цього об'єму деяку точку $A(x, y, z)$, від якої побудуємо елементарний куб зі сторонами dx , dy , dz (рис. 4).

Об'єм куба $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$. Тоді, **імовірність знаходження частинки в об'ємі $d\tau$** дорівнює:

$$dP(x \div x + dx; y \div y + dy; z \div z + dz) = \psi(\vec{r}, t) \psi^*(\vec{r}, t) d\tau, \quad (1.29)$$

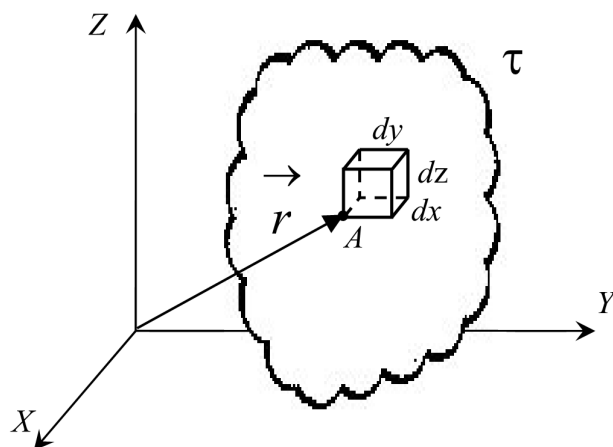


Рис. 4. Елемент об'єму $d\tau$ та фізично доступний об'єм τ

або

$$dP = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau. \quad (1.30)$$

Отже, імовірність відшукування частинки в об'ємі з координатами $(x \div x + dx; y \div y + dy; z \div z + dz)$ визначається добутком квадрату модуля хвильової функції на величину об'єму $d\tau$. З іншого боку, можна записати

$$\psi(\vec{r}, t) \psi^*(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \frac{dP(x \div x + dx; y \div y + dy; z \div z + dz)}{d\tau}. \quad (1.31)$$

З формули (1.31) стає зрозумілим фізичний зміст величини $|\psi|^2$. Очевидно, при $d\tau = 1$ квадрат модуля $|\psi|^2 = dP$. Таким чином, **квадрат модуля хвильової функції дорівнює імовірності знаходження частинки в одиничному об'ємі**. Саме з цієї причини квадрат модуля хвильової функції $|\psi|^2$ ще називають **густиною імовірності**. (Аналогом цього визначення є густина тіла $\rho = dm/d\tau$, яка є масою одиниці об'єму).

Оскільки частинка дійсно перебуває в об'ємі τ , то імовірність її відшукування саме у цьому об'ємі є подією достовірною. Це означає, що імовірність знаходження частинки у всьому фізично доступному об'ємі τ *дорівнює одиниці*, тобто:

$$P = \int_{\tau} dP = \int_{\tau} |\psi|^2 d\tau = \iiint_{xyz} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1. \quad (1.32)$$

У рівнянні (1.32) межі інтегрування визначаються діапазоном можливих значень проекцій радіус-вектора частинки. У тому випадку, коли об'єм простору, в якому рухається частинка, *не обмежений*, границі інтегрування по x, y, z складають $\pm \infty$. Рівняння (1.32) визначає **умову нормування хвильової функції**.

Сформулюємо також умови, яким повинна задовольняти сама хвильова функція. Ці умови визначаються рівнянням Шрьодінгера (1.15) та умовою нормування (1.32).

1. **Умова однозначності.** Оскільки хвильова функція визначає густину імовірності відшукування частинки у кожній точці простору, то така функція, як і густина імовірності, повинна бути заданою *однозначно*.

2. **Умова неперервності.** Як видно з (1.15), хвильова функція повинна бути *неперервною* за змінними (x, y, z, t) . Крім того, її похідні

$\frac{\partial \psi}{\partial x}, \frac{\partial \psi}{\partial y}, \frac{\partial \psi}{\partial z}$ також повинні бути *неперервними*. Тільки за таких умов

принципово можливий розв'язок рівняння Шрьодінгера.

3. **Умова кінцевості.** Згідно з умовою нормування, хвильова функція повинна бути *кінцевою* у заданому діапазоні координат (x, y, z) частинки. Це необхідно для того, щоб забезпечити *квадратичну інтегрованість* (1.32) хвильової функції. Зокрема, в тих випадках, коли межі інтегрування в (1.32) змінюються від $-\infty$ до $+\infty$, вимагається, щоб $\psi(\pm\infty) \rightarrow 0$.

Зі змісту хвильової функції випливає можливість її використання для знаходження середнього значення координат частинки. Наприклад, розглянемо координату x . Як зазначалося, квадрат модуля хвильової функції $|\psi|^2$ визначає густину імовірності відшукування у кожній точці x , тобто є *функцією розподілу імовірностей*. Тоді, згідно з загальними принципами теорії імовірностей, середнє значення координати $\langle x \rangle$ дорівнює

$$\langle x \rangle = \int_{\tau} x |\psi|^2 d\tau = \int_{\tau} \psi^* x \psi d\tau. \quad (1.33)$$

Виявляється, що співвідношення (1.33) справедливе не тільки для відшукування середнього значення координати частинки, але й для відшукування *середнього значення будь-якої фізичної величини f* , якій

відповідає оператор \hat{f} :

$$\langle f \rangle = \int_{\tau} \psi^* (\hat{f} \psi) d\tau. \quad (1.34)$$

У п. 1.6. буде доведено справедливість співвідношення (1.34).

Нехай вибраний фізично доступний об'єм τ (див. рис. 4) обмежується деякою поверхнею S . Припустимо, що частинка, яка знаходиться всередині цієї поверхні, має можливість залишити об'єм τ , перетнувши поверхню S . Це означає, що імовірність знаходження частинки всередині об'єму буде змінюватися з часом, а через поверхню S існуватиме **потік імовірності**. В гідродинаміці та електриці відомо **рівняння неперервності**, яке відображує відповідний закон збереження (маси чи електричного заряду) і пов'язує між собою зміну маси (заряду) в об'ємі з потоком маси (заряду) через поверхню, яка обмежує вибраний об'єм. Наприклад, для електричного заряду рівняння неперервності має вигляд:

$$\frac{d}{dt} \int_{\tau} \rho(r) d\tau = \oint_S \vec{j} dS, \quad (1.35)$$

де $\rho(r)$ – густина електричного заряду всередині об'єму τ ; \vec{j} – вектор густини електричного струму. Виявляється, що рівняння неперервності (1.35) справедливе і тоді, коли змінюється імовірність знаходження частинки в об'ємі τ :

$$\frac{d}{dt} \int_{\tau} |\psi|^2 d\tau = \int_{\tau} \frac{d|\psi|^2}{dt} d\tau = \oint_S \vec{j} dS, \quad (1.36)$$

де густина потоку імовірності

$$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \text{ grad } \psi^* - \psi^* \text{ grad } \psi), \quad (1.37)$$

де $\text{grad} = \frac{\partial}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial}{\partial z} \vec{e}_z$, m – маса частинки. Величина j визначає імовірність того, що за одиницю часу частинка перетне одиничну поверхню у напрямку нормалі до цієї поверхні. Отже, рівняння (1.36) показує, що *швидкість зміни імовірності знаходження частинки в об'ємі τ дорівнює потоку імовірності через поверхню, що обмежує цей*

об'єм. Фактично, рівняння (1.36) визначає **збереження повної імовірності** $\int_{\tau} |\psi|^2 d\tau$.

Підсумовуючи, можна зробити висновок, що квантово-механічний опис руху мікросистеми принципово відрізняється від класичного. Для останнього характерним є *детермінізм* – якщо відомі значення фізичних параметрів системи (координати, імпульс, момент імпульсу, енергія) в початковий момент часу і усі сили, що діють, то принципово можливо *однозначно* вказати значення цих параметрів у будь-який *наступний* момент часу. На відміну від цього, в основі квантово-механічного опису лежить *квантове вимірювання*, яке зумовлює *статистичний характер передбачень* теорії. У квантовій механіці хвильова функція найбільш повно описує стан системи і дозволяє *передбачити середні значення* основних фізичних параметрів, що вимірюються в експерименті. Можна навести відомий вираз М. Борна, який вичерпно характеризує суть квантово-механічного опису: "Рух частинки відповідає імовірнісним законам, сама ж імовірність розповсюджується у відповідності до закону причинності".

1.5. Властивості операторів фізичних величин

Розглянемо більш докладно властивості операторів фізичних величин.

1. Оператори в квантовій механіці *лінійні*, тобто задовольняють умові

$$\hat{f}(C_1\psi_1 + C_2\psi_2) = C_1(\hat{f}\psi_1) + C_2(\hat{f}\psi_2). \quad (1.38)$$

2. *Сумою* операторів \hat{f} та \hat{g} є оператор $(\hat{f} + \hat{g})$, дія якого на функцію ψ визначається як

$$(\hat{f} \pm \hat{g})\psi = \hat{f}\psi \pm \hat{g}\psi. \quad (1.39)$$

3. *Добутком* операторів \hat{f} та \hat{g} є оператор $(\hat{f}\hat{g})$, дія якого на функцію ψ визначається як

$$(\hat{f}\hat{g})\psi = \hat{f}(\hat{g}\psi), \quad (1.40)$$

тобто першим на функцію діє найближчий до неї оператор. Якщо порядок дії операторів не впливає на кінцевий результат, то такі оператори *комутують*. Наприклад, $\hat{f} = \partial/\partial x$, $\hat{g} = \partial/\partial y$. Тоді,

$$(\hat{f} \hat{g})\psi(x, y) = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \psi(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial^2 \psi(x, y)}{\partial x \partial y}.$$

Очевидно,

$$(\hat{g} \hat{f})\psi(x, y) = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \psi(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial^2 \psi(x, y)}{\partial y \partial x}.$$

Отже, $\{(\hat{f} \hat{g}) - (\hat{g} \hat{f})\}\psi = 0$.

Комутатором двох операторів \hat{f} та \hat{g} називають оператор

$$[\hat{f}, \hat{g}] = (\hat{f} \hat{g}) - (\hat{g} \hat{f}). \quad (1.41)$$

Отже, умова комутативності операторів може бути записана у вигляді:

$$[\hat{f}, \hat{g}]\psi = 0. \quad (1.42)$$

Цілком ймовірними є і ситуації, коли оператори *не комутують* один з одним. Наприклад, розглянемо випадок, коли $\hat{f} = \frac{d}{dx}$, а $\hat{g} = x$ (дія оператора \hat{g} зводиться до множення функції ψ на x). Тоді

$$(\hat{f} \hat{g})\psi = \left(\frac{d}{dx} x \right) \psi = \frac{d}{dx} (x\psi) = \left(\frac{d}{dx} x \right) \psi + x \frac{d\psi}{dx} = \psi + x \frac{d\psi}{dx},$$

$$(\hat{g} \hat{f})\psi = \left(x \frac{d}{dx} \right) \psi = x \frac{d\psi}{dx}$$

В цьому випадку $[\hat{f}, \hat{g}]\psi = \{(\hat{f} \hat{g}) - (\hat{g} \hat{f})\}\psi = \psi$, тобто, $[\hat{f}, \hat{g}] = 1$. Такі оператори називають *некомутативними*.

4. Кожному оператору \hat{f} можна поставити у відповідність *комплексно-спряжений оператор* \hat{f}^* , якій діє на множину функцій $\{\psi_n^*\}$, комплексно-спряжених з функціями $\{\psi_n\}$. Очевидно, що

$$\hat{f}^* \psi_n^* = f_n^* \psi_n. \quad (1.43)$$

Надзвичайно важливою є та обставина, що для операторів фізичних величин спектр може бути тільки дійсним), тобто завжди: $\{f_n^*\} = \{f_n\}$. Отже, в цьому випадку

$$\hat{f}^* \psi_n^* = f_n \psi_n. \quad (1.44)$$

5. Оператор $\tilde{\hat{f}}$ називається *транспонованим* до оператора \hat{f} , якщо для будь яких функцій ϕ та φ виконується рівність

$$\int \phi^* (\hat{f} \varphi) d\tau = \int \varphi^* (\tilde{\hat{f}} \phi) d\tau. \quad (1.45)$$

Інтегрування у (1.45) проводиться по фізично можливому об'єму τ ; для спрощення запису об'єм τ як межу інтегрування не вказано, як у цьому виразі, так і в наступних.

Згідно з (1.34), середнє значення фізичної величини:

$$\langle f \rangle = \int_{\tau} \psi^* (\hat{f} \psi) d\tau.$$

З іншого боку, очевидно, що

$$\langle f^* \rangle = \int_{\tau} \psi (\hat{f}^* \psi^*) d\tau.$$

Водночас, спектр оператора фізичної величини є дійсним, тобто $\langle f \rangle = \langle f^* \rangle$, тому:

$$\int_{\tau} \psi^* (\hat{f} \psi) d\tau = \int_{\tau} \psi (\hat{f}^* \psi^*) d\tau. \quad (1.46)$$

Порівнюючи (1.45) та (1.46), можна зробити висновок: для оператора фізичної величини комплексно-спряжений оператор є одночасно і транспонованим оператором:

$$\hat{f}^* = \hat{f}^+ . \quad (1.47)$$

6. Спряженим \hat{f}^+ називають оператор, транспонований до комплексно-спряженого

$$\hat{f}^+ = \hat{\tilde{f}}^* . \quad (1.48)$$

Очевидно, що оператор \hat{f} завжди можна представити як подвійно транспонований оператор $\hat{f} \equiv \hat{\tilde{\tilde{f}}}$. Враховуючи, що $\hat{f}^* = \hat{\tilde{f}}$, маємо $\hat{f} = \hat{\tilde{\tilde{f}}} = \hat{\tilde{f}}^*$. Приймаючи до уваги умову (1.48), можна стверджувати: для оператора фізичної величини спряжений оператор \hat{f}^+ збігається з самим оператором \hat{f}

$$\hat{f} = \hat{f}^+ . \quad (1.49)$$

Оператори, які мають вказану властивість, називають *самоспряженими* або *ермітовими*. Усі оператори фізичних величин є ермітовими.

1.6. Ортонормованість власних функцій операторів фізичних величин

Нехай оператор фізичної величини \hat{f} має спектр $\{f_n\}$ та систему власних функцій $\{\psi_n\}$. Запишемо рівняння для визначення власних значень та власних функцій як для \hat{f} , так і для комплексно-спряженого оператора \hat{f}^* :

$$\hat{f} \psi_n = f_n \psi_n ,$$

$$\hat{f}^* \psi_m^* = f_m \psi_m^*.$$

Перше рівняння помножимо зліва і справа на ψ_m^* , а друге – на ψ_n , після чого проінтегруємо кожне з них по об'єму τ . В результаті отримаємо

$$\int \psi_m^* (\hat{f} \psi_n) d\tau = f_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau,$$

$$\int \psi_n (\hat{f}^* \psi_m^*) d\tau = f_m \int \psi_n \psi_m^* d\tau.$$

У попередніх рівняннях враховано, що f_n та f_m – власні значення, які можна винести за знак інтегралу. Від лівої частини першого рівняння віднімемо ліву частину другого рівняння і те ж саме виконаємо для правих частин. В результаті:

$$\int \psi_m^* (\hat{f} \psi_n) d\tau - \int \psi_n (\hat{f}^* \psi_m^*) d\tau = (f_n - f_m) \int \psi_m^* \psi_n d\tau. \quad (1.50)$$

Враховуючи (1.47), (1.48), а також ермітовість оператора фізичної величини, розпишемо другий доданок у лівій частині рівняння (1.50) у вигляді

$$\int \psi_n (\hat{f}^* \psi_m^*) d\tau = \int \psi_m^* (\hat{\tilde{f}}^* \psi_n) d\tau = \int \psi_m^* (\hat{f} \psi_n) d\tau.$$

Підставляючи цей вираз у (1.50), матимемо

$$\int \psi_m^* (\hat{f} \psi_n) d\tau - \int \psi_m^* (\hat{f} \psi_n) d\tau = (f_n - f_m) \int \psi_m^* \psi_n d\tau,$$

$$0 = (f_n - f_m) \int \psi_m^* \psi_n d\tau$$

Будемо розглядати випадок, коли кожному власному значенню f_n відповідає *лише одна* власна функція ψ_n , тобто, при $n \neq m$ виконується умова $f_n \neq f_m$. Ця ситуація відповідає випадку, коли *виродження* спектру власних значень відсутнє. Зазначимо, що спектр $\{f_n\}$ оператора \hat{f} є *виродженим*, якщо кожному власному значенню f_n відповідає *дві або більше* власних функцій $\psi_n^{(1)}$, $\psi_n^{(2)}$ тощо. Отже, за відсутності виродження при $n \neq m$:

$$\int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0. \quad (1.51)$$

Використовуючи умову нормування хвильової функції (1.32) при $n = m$ можемо записати:

$$\int \psi_n^* \psi_n d\tau = 1. \quad (1.52)$$

Остаточно, об'єднуючи умови (1.51) та (1.52), матимемо

$$\int \psi_m^* \psi_n d\tau = \begin{cases} 0, & m \neq n \\ 1, & m = n \end{cases} = \delta_{mn}. \quad (1.53)$$

Величина δ_{mn} називається *символом Кронекера*.

Введемо поняття *скалярного добутку* двох функцій ϕ та φ як інтеграл типу

$$I(\phi, \varphi) = \int \phi^* \varphi d\tau.$$

Тобто, вираз (1.53) показує, що скалярні добутки *різних* власних функцій ($n \neq m$) оператора фізичної величини завжди дорівнюють нулю; водночас, власні функції є нормованими на одиницю. Отже, можна зробити висновок, що **власні функції оператора фізичної величини утворюють ортонормовану систему**. Як вже відзначалося раніше, таку ж властивість мають і орти, по яким можна розкласти вектори у прямокутній системі координат $\vec{e}_i \vec{e}_j = \delta_{ij}$. Таким чином, функції $\{\psi_n\}$ утворюють *ортонормований базис*, який можна використати для розкладу довільного квантового стану $\psi = \sum_n c_n \psi_n$.

Ортонормованість власних функцій оператора фізичної величини дозволяє досить легко довести справедливості виразу (1.34) для визначення середнього значення фізичної величини. Дійсно, нехай спектр $\{f_n\}$ оператора \hat{f} дискретний. Тоді, згідно з визначенням, середнє значення величини f дорівнює $\langle f \rangle = \sum_n P_n f_n$, де $P_n = c_n c_n^*$ – імовірність спостереження f_n . Розкладемо хвильову функцію по власним станам $\{\psi_n\}$:

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k.$$

Домножимо це рівняння на ψ_n^* і проінтегруємо по об'єму τ :

$$\int \psi_n^* \psi d\tau = \int \psi_n^* \left(\sum_k c_k \psi_k \right) d\tau = \sum_k c_k \int \psi_n^* \psi_k d\tau = \sum_k c_k \delta_{nk} = c_n.$$

Отже, коефіцієнти розкладу хвильової функції c_n пов'язані з самою функцією співвідношенням $c_n = \int \psi_n^* \psi d\tau$. Для комплексно спряженого коефіцієнта матимемо $c_n^* = \int \psi_n \psi^* d\tau$. Тоді середнє значення $\langle f \rangle$ можна записати у наступному вигляді:

$$\langle f \rangle = \sum_n c_n \left(\int \psi_n \psi^* d\tau \right) f_n = \int \psi^* f_n \sum_n c_n \psi_n d\tau = \int \psi^* \sum_n c_n (f_n \psi_n) d\tau. \quad (1.54)$$

Оскільки $\hat{f} \psi_n = f_n \psi_n$, то

$$\langle f \rangle = \int \psi^* \sum_n c_n (\hat{f} \psi_n) d\tau = \int \psi^* \hat{f} \left(\sum_n c_n \psi_n \right) d\tau = \int \psi^* (\hat{f} \psi) d\tau \quad (1.55)$$

Таким чином, справедливість виразу (1.34) доведено.

1.7. Диференціювання фізичних величини за часом

Раніше вже зазначалося, що у квантовій механіці втрачає зміст поняття похідної за часом як відношення двох нескінченно малих величин $\frac{df}{dt}$, тому що вимірювання величини f , які відбуваються через нескінченно малі проміжки часу dt , в силу квантової неподільності можуть давати значення f , різниця яких Δf вже не є нескінченно малою. В той же час, квантова механіка дозволяє передбачати середні значення $\langle f \rangle$, якщо відома хвильова функція системи. Саме середні значення змінюються у часі неперервно і саме до них можна застосувати процедуру пошуку похідної за часом. Знайдемо таку похідну:

$$\frac{d}{dt} \langle f \rangle = \frac{d}{dt} \int \psi^* (\hat{f} \psi) d\tau = \int \frac{d}{dt} \left[\psi^* (\hat{f} \psi) \right] d\tau.$$

Використавши правило диференціювання добутку декількох функцій, останній вираз можна перетворити на

$$\int \frac{d}{dt} \left[\psi^* (\hat{f} \psi) \right] d\tau = \int \frac{d\psi^*}{dt} (\hat{f} \psi) d\tau + \int \psi^* \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} \psi d\tau + \int \psi^* (\hat{f} \frac{\partial \psi}{\partial t}) d\tau. \quad (1.56)$$

Для знаходження похідних $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ та $\frac{d\psi^*}{dt}$ використаємо часові рівняння Шрьодінгера (1.15) $\hat{H} \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$. Для комплексно-спряженої хвильової функції це рівняння набуває вигляду $\hat{H}^* \psi^* = -i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t}$. Таким чином можна записати, що

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \cdot \hat{H} \psi = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi; \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \hat{H}^* \psi^*.$$

Підставимо отримані рівності у праву частину (1.56) і для відповідних доданків отримаємо:

$$\int \frac{d\psi^*}{dt} (\hat{f} \psi) d\tau = \frac{i}{\hbar} \int (\hat{H}^* \psi^*) (\hat{f} \psi) d\tau = \frac{i}{\hbar} \int (\hat{f} \psi) (\hat{H}^* \psi^*) d\tau.$$

Врахуємо, що для оператора фізичної величини $\hat{H}^* = \tilde{\hat{H}}$ та $\tilde{\hat{H}}^* = \hat{H}$. Тоді

$$\frac{i}{\hbar} \int (\hat{f} \psi) (\hat{H}^* \psi^*) d\tau = \frac{i}{\hbar} \int \psi^* (\tilde{\hat{H}}^* (\hat{f} \psi)) d\tau = \frac{i}{\hbar} \int \psi^* (\hat{H} \hat{f} \psi) d\tau; \quad (1.57)$$

$$\int \psi^* (\hat{f} \frac{\partial \psi}{\partial t}) d\tau = \int \psi^* (\hat{f} (-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi)) d\tau = -\frac{i}{\hbar} \int \psi^* (\hat{f} \hat{H} \psi) d\tau. \quad (1.58)$$

Підставимо (1.57) та (1.58) в (1.56):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle f \rangle &= \int \psi^* \left\{ \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{f} + \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} - \frac{i}{\hbar} (\hat{f} \hat{H}) \right\} \psi d\tau; \\ \frac{d}{dt} \langle f \rangle &= \int \psi^* \left\{ \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{f}] \right\} \psi d\tau. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Порівнюючи (1.59) з (1.55), можна стверджувати, що у фігурних дужках розташовується деякий оператор, який фактично є *оператором похідної за часом*:

$$\frac{\hat{d}f}{dt} = \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{f}], \quad (1.60)$$

тобто

$$\frac{d}{dt} \langle f \rangle = \int \psi^* \frac{\hat{d}f}{dt} \psi d\tau. \quad (1.61)$$

Це, зокрема, означає, що похідна від середнього значення фізичної величини за часом $\frac{d}{dt} \langle f \rangle$ повністю визначається оператором похідної

$$\frac{\hat{d}f}{dt}.$$

Звертає на себе увагу той факт, що оператор похідної від фізичної величини за часом $\frac{\hat{d}f}{dt}$ визначається не лише безпосередньою

залежністю оператора \hat{f} від часу (тобто, частинною похідною $\frac{\partial \hat{f}}{\partial t}$), а

ще й результатом комутації даного оператора з оператором Гамільтона. З іншого боку, ця особливість структури оператора похідної визначає умови, за яких виконуються *закони збереження* у квантовій механіці. А саме, **фізична величина зберігається з часом, якщо сталим у часі залишається її середнє значення**, тобто має виконуватись умова

$$\frac{d}{dt} \langle f \rangle = 0 \quad \text{або} \quad \langle f \rangle = \text{const}. \quad (1.62)$$

В свою чергу, це можливо при виконанні двох умов:

- 1) оператор фізичної величини явно не залежить від часу ($\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} = 0$);
- 2) оператор \hat{f} комутує з оператором Гамільтона ($[\hat{H}, \hat{f}] = 0$).

1.8. Матричне представлення операторів

Нехай існує оператор фізичної величини \hat{f} , який діє на функцію φ і перетворює її у функцію ϕ

$$\hat{f} \varphi = \phi. \quad (1.63)$$

Вкажемо також оператор фізичної величини \hat{g} , який має ортонормовану систему власних функцій $\{\psi_n\}$, тобто має місце рівність $\hat{g} \psi_n = g_n \psi_n$. Розкладемо функції φ та ϕ по цим власним функціям:

$$\varphi = \sum_n a_n \psi_n; \quad \phi = \sum_k b_k \psi_k \quad (1.64)$$

і підставимо (1.64) у (1.63). В результаті матимемо

$$\begin{aligned} \hat{f} \sum_n a_n \psi_n &= \sum_k b_k \psi_k, \\ \sum_n a_n (\hat{f} \psi_n) &= \sum_k b_k \psi_k. \end{aligned}$$

Помножимо останнє рівняння на ψ_m^* і проінтегруємо по об'єму τ :

$$\sum_n a_n \int \psi_m^* (\hat{f} \psi_n) d\tau = \sum_k b_k \int \psi_m^* \psi_k d\tau. \quad (1.65)$$

Інтеграли типу

$$\int \psi_m^* (\hat{f} \psi_n) d\tau = f_{mn} \quad (1.66)$$

є надзвичайно важливими у квантовій механіці і називаються **матричними елементами оператора \hat{f} у g -представленні**.

Для запису матричних елементів часто використовують так звані *дужки Дірака*. При цьому комплексно-спряжену функцію ψ_n^* записують як $\langle \psi_n |$; функцію, на яку діє оператор \hat{f} , представляють у вигляді $|\psi_n \rangle$. Тоді матричний елемент набуває вигляду

$$f_{mn} \equiv \langle \psi_m | \hat{f} | \psi_n \rangle \equiv \langle \psi_m | \hat{f} | \psi_n \rangle. \quad (1.67)$$

Назви складових такого запису походять від англійського слова *bracket* (дужка). Слово розділюють на дві частини (*bra* - "бра" та *ket* - "кет") і кожній функції приписуються свою назву. Як наслідок, частину $\langle \psi_m |$ називають "бра", а частину $|\psi_n \rangle$ - "кет". Запис матричних елементів за допомогою *бра* та *кет* у багатьох випадках є більш зручним, а ніж у вигляді інтегралів (1.66) і дозволяє суттєво скоротити записи складних математичних виразів.

Повертаючись до (1.65) і використовуючи властивість ортонормованості власних функцій $\int \psi_m^* \psi_k d\tau = \delta_{mk}$, матимемо

$$\sum_n a_n f_{mn} = \sum_k b_k \delta_{mk}.$$

Так як $\delta_{mk} = 1$ тільки при $m = k$, то від суми у правій частині залишиться лише один доданок:

$$\sum_n a_n f_{mn} = b_m. \quad (1.68)$$

Рівняння (1.68) є аналогом вихідного операторного рівняння (1.63). Розписуючи суму в (1.68) більш детально, отримаємо

$$\begin{cases} a_1 f_{11} + a_2 f_{12} + \dots + a_N f_{1N} = b_1; \\ a_1 f_{21} + a_2 f_{22} + \dots + a_N f_{2N} = b_2; \\ \dots \\ a_1 f_{N1} + a_2 f_{N2} + \dots + a_N f_{NN} = b_N. \end{cases} \quad (1.69)$$

Очевидно, що рівняння (1.69) можна розглядати як результат множення матриць:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_N \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & \dots & f_{1N} \\ f_{21} & f_{22} & \dots & f_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{N1} & f_{N2} & \dots & f_{NN} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_N \end{pmatrix}. \quad (1.70)$$

Таким чином, *операторному* рівнянню (1.63) відповідає *матричне* рівняння (1.70). Особливу роль у цьому рівнянні відіграє матриця оператора \hat{f} , яка містить матричні елементи f_{mn} у g -представленні

$$f_{mn} = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & \dots & f_{1N} \\ f_{21} & f_{22} & \dots & f_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{N1} & f_{N2} & \dots & f_{NN} \end{pmatrix}. \quad (1.71)$$

Очевидно, що транспонованому оператору \tilde{f} можна поставити у відповідність *транспоновану матрицю*, в якій стовпчики замінено рядками і навпаки

$$\tilde{f}_{mn} = f_{nm} = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{21} & \dots & f_{N1} \\ f_{12} & f_{22} & \dots & f_{N2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{1N} & f_{2N} & \dots & f_{NN} \end{pmatrix}. \quad (1.72)$$

У останньому виразі $f_{nm} = \int \psi_n^* (\hat{f} \psi_m) d\tau \equiv \langle \psi_n | \hat{f} | \psi_m \rangle$.

Нарешті, матриця комплексно-спряженого оператора \hat{f}^* має вигляд

$$f_{mn}^* = \begin{pmatrix} f_{11}^* & f_{12}^* & \dots & f_{1N}^* \\ f_{21}^* & f_{22}^* & \dots & f_{2N}^* \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{N1}^* & f_{N2}^* & \dots & f_{NN}^* \end{pmatrix}, \quad (1.73)$$

де $f_{mn}^* = \int \psi_m (\hat{f}^* \psi_n^*) d\tau$. Оскільки оператори фізичних величин ермітові ($\hat{f}^* = \tilde{f}$), то кожний елемент матриці (1.72) буде дорівнювати відповідному елементу матриці (1.73) ($\tilde{f}_{mn} \equiv f_{nm} = f_{mn}^*$):

$$\begin{pmatrix} f_{11} & f_{21} & \dots & f_{N1} \\ f_{12} & f_{22} & \dots & f_{N2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{1N} & f_{2N} & \dots & f_{NN} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{11}^* & f_{12}^* & \dots & f_{1N}^* \\ f_{21}^* & f_{22}^* & \dots & f_{2N}^* \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{N1}^* & f_{N2}^* & \dots & f_{NN}^* \end{pmatrix}. \quad (1.74)$$

Усі наведені міркування відповідають g -представленню оператора \hat{f} , тобто матричні елементи f_{mn} обчислюються з використанням функцій $\{\psi_n\}$, які є власними для оператора \hat{g} . Розглянемо, якого вигляду набудуть матричні елементи та матриця оператора \hat{f} у власному представленні, тобто за умови, що $\{\psi_n\}$ є власними функціями саме оператора \hat{f} . В цьому випадку $\hat{f}\psi_n = f_n\psi_n$ і тоді

$$f_{mn} = \int \psi_m^* (\hat{f}\psi_n) d\tau = \int \psi_m^* f_n \psi_n d\tau = f_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau = f_n \delta_{mn}. \quad (1.75)$$

Матриця оператора, відповідно до (1.75), має вигляд

$$f_{mn} = \begin{pmatrix} f_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & f_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & f_3 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & f_N \end{pmatrix}. \quad (1.76)$$

Таким чином, у власному представленні матриця оператора діагональна, тобто усі матричні елементи, за виключенням діагональних, дорівнюють нулеві. Діагональні матричні елементи є власними значеннями оператора.

Покажемо, що квантово-механічний опис мікросистеми за допомогою операторних рівнянь типу (1.12) та (1.13) еквівалентний матричному опису через рівняння (1.68). Для цього доведемо наступну теорему:

визначення матриці оператора у деякому представленні еквівалентне визначенню його власних значень та власних функцій.

Нехай у g -зображенні визначено сукупність матричних елементів $f_{mn} = \langle \psi_m | \hat{f} | \psi_n \rangle$ оператора \hat{f} ($\{\psi_n\}$ – власні функції оператора \hat{g}). Необхідно визначити *власні* значення $\{f_n\}$ та *власні* функції $\{\phi_n\}$ оператора \hat{f} . Для цього будемо вимірювати фізичну величину f у стані з хвильовою функцією ϕ . Розкладемо хвильову функцію ϕ за власними функціями $\{\psi_n\}$, тобто запишемо $\phi = \sum_n c_n \psi_n$ і будемо шукати розв'язок операторного рівняння $\hat{f} \phi = f \phi$. Тоді

Необхідно визначити *власні* значення $\{f_n\}$ та *власні* функції $\{\phi_n\}$ оператора \hat{f} . Для цього будемо вимірювати фізичну величину f у стані з хвильовою функцією ϕ . Розкладемо хвильову функцію ϕ за власними функціями $\{\psi_n\}$, тобто запишемо $\phi = \sum_n c_n \psi_n$ і будемо

шукати розв'язок операторного рівняння $\hat{f} \phi = f \phi$. Тоді

$$\begin{aligned} \hat{f} \sum_n c_n \psi_n &= f \sum_n c_n \psi_n, \\ \sum_n c_n (\hat{f} \psi_n) &= f \sum_n c_n \psi_n. \end{aligned} \quad (1.77)$$

$$\sum_n c_n(\hat{f}\Psi_n) = f \sum_n c_n \Psi_n. \quad (1.77)$$

Помножимо в останньому рівнянні ліву і праву частину на ψ_m^* і проінтегруємо по об'єму τ :

$$\begin{aligned}\sum_n c_n \int \psi_m^* (\hat{f} \psi_n) d\tau &= f \sum_n c_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau, \\ \sum_n c_n f_{mn} &= f \sum_n c_n \delta_{mn}.\end{aligned}\tag{1.78}$$

$$\sum_n c_n f_{mn} = f \sum_n c_n \delta_{mn}. \quad (1.78)$$

Рівняння (1.78) перепишемо у вигляді

$$\sum_n c_n (f_{mn} - f \delta_{mn}) = 0. \quad (1.79)$$

Фактично, матричне рівняння (1.79) відносно невідомих коефіцієнтів c_n

тотожне операторному рівнянню $\hat{f} \phi = f \phi$. Перепишемо систему (1.79) більш розгорнуто:

$$\begin{cases} c_1(f_{11} - f) + c_2 f_{12} + \dots + c_n f_{1N} = 0; \\ c_1 f_{21} + c_2(f_{22} - f) + \dots + c_n f_{2N} = 0; \\ \dots\dots\dots \\ c_1 f_{N1} + c_2 f_{N2} \dots + c_N(f_{NN} - f) = 0. \end{cases} \quad (1.80)$$

Як відомо, однорідна система лінійних рівнянь має розв'язок, якщо її детермінант дорівнює нулеві:

$$\left\| \begin{array}{cccc} f_{11} - f & f_{12} & \dots & f_{1N} \\ f_{21} & f_{22} - f & \dots & f_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{N1} & f_{N2} & \dots & f_{NN} - f \end{array} \right\| = 0. \quad (1.81)$$

Фактично, вираз (1.81) є алгебраїчним рівнянням N -ступеню відносно f , яке можна отримати у явному вигляді, розкривши детермінант (1.81). Це рівняння буде мати N -розв'язків. Кожен з цих розв'язків визначатиме певне власне значення f_n , тобто розв'язок такого рівняння

дозволяє отримати спектр $\{f_n\}$ оператора \hat{f} . Далі власне значення f_n підставляємо у рівняння (1.80) і, розв'язуючи його, знаходимо сукупність коефіцієнтів $\{c_k^{(n)}\}$, що відповідають саме f_n . За цими коефіцієнтами вже можна знайти власну функцію φ_n , яка належить власному значенню f_n :

$$\varphi_n = \sum_k c_k^{(n)} \psi_k.$$

Таку процедуру необхідно повторити для кожного власного значення f_n . Таким чином ми довели, що спираючись на відому у g -зображенні матрицю $\{f_{mn}\}$ оператора \hat{f} можна визначити власні значення $\{f_n\}$ та власні функції $\{\varphi_n\}$ цього оператора.

Формулювання квантово-механічних рівнянь у матричному вигляді виконувалося у роботах М. Борна, В. Гайзенберга та П. Йордана (1925-1926рр.) практично паралельно з роботами Шрєдінгера. Цей підхід, що тримав назву "матричної механіки", дозволяв встановлювати правила оперування з матрицями, елементами яких виступали експериментальні величини, наприклад, частоти та інтенсивності спектральних ліній. Виявилось, що такий, на перший погляд, альтернативний підхід, є тотожним операторному підходу, який базується на розв'язку рівнянь на відшукування власних значень та власних функцій операторів фізичних величин. (Нагадаємо, що рівняння Шрєдінгера – це рівнянням на відшукування власних значень та власних функцій оператора Гамільтона, якими є енергія та хвильова

функція системи). Отже, можна говорити про еквівалентність опису мікрооб'єктів мовами "матричної" та "хвильової" механіки.

1.9. Умова одночасного передбачуваного вимірювання фізичних величин

Визначимо умови, за яких фізичні величини f та g можуть *одночасно вимірюватися без дисперсії* (тобто, передбачувано). Нехай цим величинам відповідають оператори \hat{f} та \hat{g} . За визначенням, величина f_n вимірюється передбачувано ($P_n=1$), якщо мікросистема перебуває у стані, який описується відповідною власною функцією ψ_n : $\hat{f}\psi_n = f_n\psi_n$. Якщо одночасно з величиною f вимірюється і величина g , то, очевидно, для неї вимірювання буде передбачуваним тільки у тому випадку, коли функція ψ_n буде власною також і для оператора \hat{g} , бо тоді і тільки тоді для величини g реалізується передбачуване вимірювання $\hat{g}\psi_n = g_n\psi_n$. Отже, можна зробити важливий висновок: **умовою одночасного передбачуваного (без дисперсії) вимірювання двох фізичних величин є існування спільної системи власних функцій операторів цих величин.**

Розглянемо, чому дорівнює комутатор операторів \hat{f} та \hat{g} у цьому випадку:

$$[\hat{f}, \hat{g}]\psi_n = \hat{f}(\hat{g}\psi_n) - \hat{g}(\hat{f}\psi_n) = g_n(\hat{f}\psi_n) - f_n(\hat{g}\psi_n) = g_nf_n\psi_n - f_ng_n\psi_n,$$

$$[\hat{f}, \hat{g}]\psi_n = (g_nf_n - f_ng_n)\psi_n = 0. \quad (1.82)$$

З рівняння (1.82) можна зробити наступний висновок: якщо комутатор двох операторів фізичних величин *дорівнює нулю*, то такі оператори мають *спільну систему власних функцій*, а відповідні їм фізичні величини одночасно вимірюються *передбачувано* (без дисперсії).

1.10. Явний вигляд операторів фізичних величин

У попередніх параграфах розглядалися загальні властивості операторів фізичних величин і було з'ясовано, що головною ознакою

таких операторів є те, що їх *спектр* є дійсним: $\{f_n\} = \{f_n^*\}$. Надалі необхідно визначити, які саме фізичні величини будуть розглядатися як основні при описі мікрооб'єктів і який вигляд мають відповідні оператори таких величин.

Добре відомо, що до *основних фізичних величин*, які характеризують механічний рух *макрочастинки*, відносять:

- час t ;
- *просторові координати* (x, y, z) , які визначають радіус-вектор частинки \vec{r} ;
- імпульс $\vec{p} = m\vec{V}$;
- *момент імпульсу* $\vec{L} = [\vec{r}, \vec{p}]$;
- *повну механічну енергію* E , яка складається з *потенціальної* $U(\vec{r}, t)$ та *кінетичної* $K = p^2/2m$ енергій: $E = U + K$.

Вказані величини називають **динамічними змінними** системи. Усі інші механічні величини так чи інакше визначаються через наведені вище.

При переході від класичної механіки (рух *макрочастинок*) до квантової механіки (рух *мікрочастинок*) основний крок полягає у тому, що кожній фізичній величині ставиться у відповідність певний ермітовий оператор, причому вигляд такого оператора може істотно відрізнятися від виразу для цієї величини у класичній механіці. Але використання наведених вище фізичних величин до опису мікрооб'єктів передбачає, що *співвідношення між ними, існуючі у макросвіті, будуть зберігатися і при описі руху частинок у мікросвіті*. Це твердження отримало назву **принципу відповідності** і фактично відображує єдність фундаментальних фізичних понять при описі процесів у різних просторо-часових та імпульсно-енергетичних масштабах.

Використаємо принцип відповідності для встановлення явного вигляду операторів вказаних фізичних величин.

Оператор часу \hat{t} . Вважається, що при переході до мікросвіту властивості часу у класичній та квантовій механіках залишаються однаковими. Як наслідок, оператор \hat{t} збігається з класично визначеним часом: $\hat{t} \equiv t$. Дія оператора часу зводиться до множення на t .

Оператор координати \hat{x} . Як і у випадку часу, класичне поняття простору збігається з квантовим. Тобто, $\hat{x} \equiv x$ і дія оператора часу зводиться до множення на x . Ці ж міркування, очевидно, справедливі і для координат y та z : $\hat{y} \equiv y$, $\hat{z} \equiv z$. Відповідно, оператор радіус-вектору має вигляд

$$\vec{r} = \hat{x} \vec{e}_x + \hat{y} \vec{e}_y + \hat{z} \vec{e}_z = x \vec{e}_x + y \vec{e}_y + z \vec{e}_z.$$

Оператор імпульсу \hat{p} . З рівняння Шрьодінгера випливає, що оператор кінетичної енергії частинки має вигляд $\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$. Згідно з принципом відповідності, він повинен бути пов'язаним з оператором імпульсу співвідношенням $\hat{K} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{\hat{p}(\hat{p})}{2m}$. Порівнюючи ці вирази, можемо записати

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta = \frac{\hat{p} \cdot \hat{p}}{2m}.$$

Остання рівність буде виконуватися, якщо прийняти $\hat{p} = \pm i\hbar \nabla$, де $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial}{\partial z} \vec{e}_z$ – оператор *градієнту*. Дійсно,

$$K = \frac{\hat{p} \cdot \hat{p}}{2m} = \frac{(\pm i\hbar \nabla)(\pm i\hbar \nabla)}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (1.83)$$

Застосування граничного переходу до класичної механіки, при якому оператор імпульсу \hat{p} набуває загального класичного вигляду $\vec{p} = \nabla S$ (де S – дія), дозволяє встановити, що з двох варіантів знаку в операторі імпульсу $\hat{p} = \pm i\hbar \nabla$ необхідно вибрати саме знак мінус. Остаточно, оператор імпульсу має вигляд

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla. \quad (1.84)$$

Спираючись на (1.84) можна записати вигляд операторів проекцій імпульсу на координатні вісі:

$$\begin{aligned}\hat{\vec{p}} &= \hat{p}_x \vec{e}_x + \hat{p}_y \vec{e}_y + \hat{p}_z \vec{e}_z = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial}{\partial z} \vec{e}_z \right) \\ \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}.\end{aligned}\quad (1.85)$$

Оператор моменту імпульсу $\hat{\vec{L}}$. У класичній механіці момент імпульсу частинки визначається векторним добутком радіус-вектора та вектора імпульсу:

$$\vec{L} = [\vec{r}, \vec{p}] = \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}.\quad (1.86)$$

Замінюючи у (1.86) проекції імпульсу та радіус-вектора відповідними операторами проекцій, отримаємо вираз для оператора моменту імпульсу:

$$\hat{\vec{L}} = -i\hbar \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}.\quad (1.87)$$

Розкривши визначник у (1.87), матимемо вирази для операторів проекцій моменту імпульсу на координатні вісі:

$$\begin{aligned}\hat{\vec{L}} &= \hat{L}_x \vec{e}_x + \hat{L}_y \vec{e}_y + \hat{L}_z \vec{e}_z = (\hat{y} \hat{p}_z - \hat{z} \hat{p}_y) \vec{e}_x - (\hat{x} \hat{p}_z - \hat{z} \hat{p}_x) \vec{e}_y + (\hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x) \vec{e}_z, \\ \hat{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right),\end{aligned}\quad (1.88)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

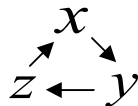
Значну роль у квантовій механіці відіграє також оператор *квадрату моменту імпульсу*, який визначається наступним чином

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (1.89)$$

На завершення без доведення наведемо низку корисних виразів, які визначають *комутаційні співвідношення* між компонентами операторів \hat{r} , \hat{p} , \hat{L} :

$$\begin{aligned} [\hat{p}_x, \hat{x}] &= -i\hbar; & [\hat{p}_x, \hat{y}] &= 0; \\ [\hat{L}_x, \hat{x}] &= 0; & [\hat{L}_x, \hat{y}] &= i\hbar z; & [\hat{L}_y, \hat{z}] &= i\hbar x; & [\hat{L}_z, \hat{x}] &= i\hbar y; \\ [\hat{L}_x, \hat{p}_x] &= 0; & [\hat{L}_x, \hat{p}_y] &= i\hbar \hat{p}_z; & [\hat{L}_y, \hat{p}_z] &= i\hbar \hat{p}_x; & [\hat{L}_z, \hat{p}_x] &= i\hbar \hat{p}_y; \\ [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar \hat{L}_z; & [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar \hat{L}_x; & [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar \hat{L}_y; \\ [\hat{L}^2, \hat{L}_x] &= [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= 0. \end{aligned} \quad (1.90)$$

Можна помітити, що при обчисленні виразів типу $[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \hat{p}_k$ та $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \hat{L}_k$ перехід від першого індексу i до другого j , а потім до k здійснюється циклічно, за обходом трикутника за годинниковою стрілкою:



Для розв'язку багатьох задач квантової механіки, наприклад, про рух частинки у центральній-симетричному полі, зручно перейти від прямокутної декартової системи координат до *сферичної*. У сферичній системі координат положення точки у просторі задається (рис. 5):

- відстанню r від центра сфери до точки на сфері, $r = \overline{0, \infty}$;
- полярним кутом θ , відрахованим від полярної осі $\theta = \overline{0, \pi}$;

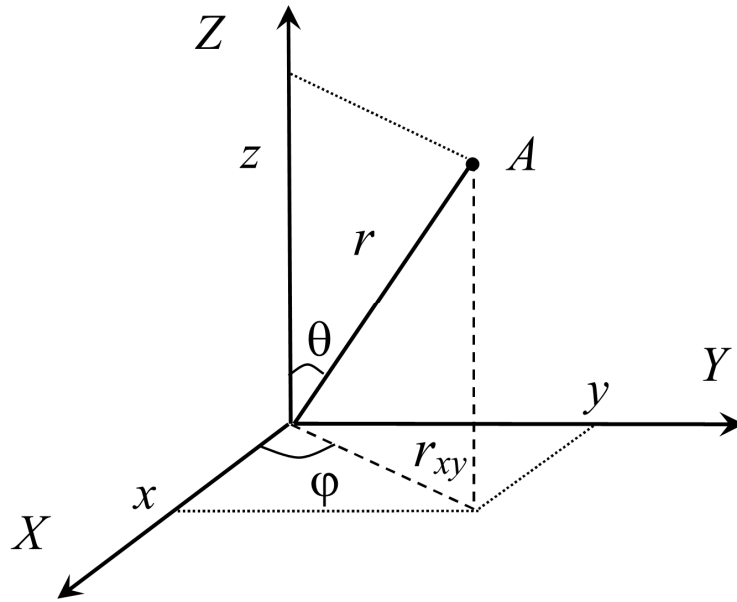


Рис. 5. Взаємозв'язок між координатами в сферичній та прямокутній декартовій системах координат

- азимутальним кутом, відрахованим від площини нульового меридіану, $\varphi = \overline{0, 2\pi}$.

Зв'язок між координатами сферичної та прямокутної систем координат, як видно з рис. 5, задається співвідношеннями:

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi ; \\ y = r \sin \theta \sin \varphi ; \\ z = r \cos \theta. \end{cases} \quad (1.91)$$

Елементарний об'єм у сферичній системі можна визначити як добуток площі елементарної поверхні $dS = dl_1 dl_2 = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ (де $dl_1 = r d\theta$, $dl_2 = r \sin \theta d\varphi$) на товщину сферичного шару dr (рис. 6):

$$d\tau = dS dr = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (1.92)$$

Переходячи від прямокутної до сферичної системи координат, можна отримати наступні вирази для оператора квадрату моменту \hat{L}^2 та оператора проекції моменту \hat{L}_z :

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (1.93)$$

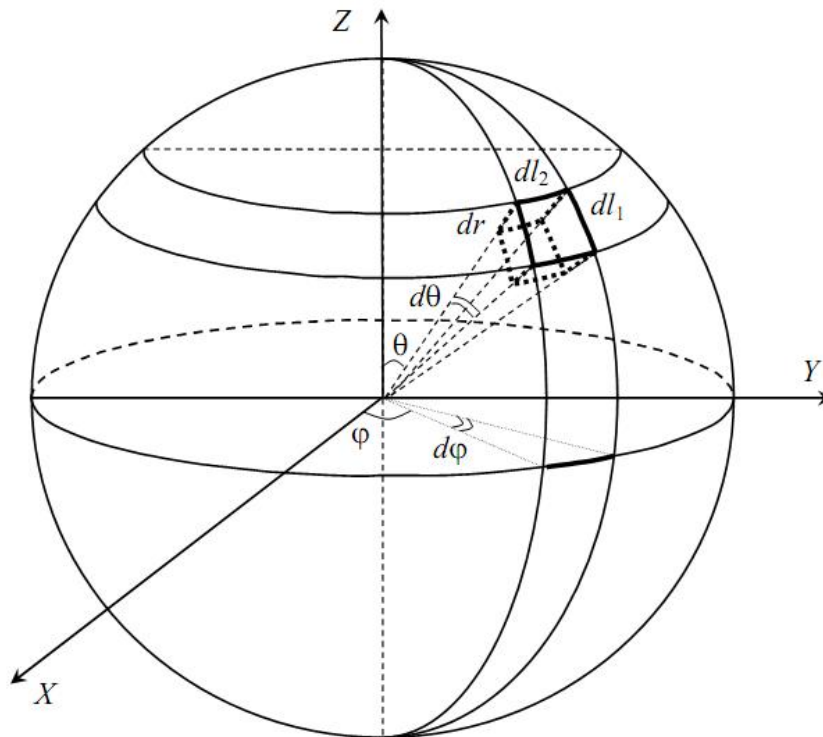


Рис. 6. Елемент об'єму у сферичній системі координат

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (1.94)$$

Докладний розгляд такого переходу наведено, наприклад, у [3].

У подальшому саме вирази (1.93) та (1.94) будуть використовуватися при розгляді операторів \hat{L}^2 , \hat{L}_z .

1.11. Власні значення та власні функції операторів фізичних величин

Наступним кроком після визначення явного вигляду операторів основних фізичних величин є відшукування їх власних значень та власних функцій.

Оператор координати \hat{x} . Очевидно, що координата частинки може приймати неперервний ряд значень, тому оператор координати має *неперервний спектр*. Рівняння на відшукування власних функцій $\psi_{\tilde{x}}$ і власних значень оператора $\hat{x} \equiv x$ має вигляд

$$x\psi_{\tilde{x}} = \tilde{x}\psi_{\tilde{x}}. \quad (1.95)$$

де \tilde{x} - певне значення координати. Власною функцією оператора x є *дельта-функція Дірака*, яка визначається наступним чином

$$\psi_{\tilde{x}} = \delta(x - \tilde{x}) = \begin{cases} 0, & x \neq \tilde{x}; \\ \infty, & x = \tilde{x}. \end{cases} \quad (1.96)$$

Умова нормування дельта-функції полягає у тому, що

$$\int_{x_1}^{x_2} \delta(x - \tilde{x}) dx = 1,$$

якщо координата \tilde{x} належить інтервалу $[x_1, x_2]$. Дельта-функція застосовується для відшукування власних функцій операторів, які мають неперервний спектр власних значень.

Оператор імпульсу \hat{p} . Спочатку визначимо власні значення та власні функції оператора проекції імпульсу. Для цього розв'яжемо операторне рівняння

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \psi_{p_x} &= p_x \psi_{p_x}, \\ -i\hbar \frac{\partial \psi_{p_x}}{\partial x} &= p_x \psi_{p_x}, \\ \frac{\partial \psi_{p_x}}{\psi_{p_x}} &= \frac{p_x}{-i\hbar} dx = \frac{i}{\hbar} p_x dx. \end{aligned} \quad (1.97)$$

Інтегруючи останнє рівняння, отримаємо

$$\begin{aligned} \ln \psi_{p_x} &= \frac{i}{\hbar} p_x x + C', \\ \psi_{p_x} &= C \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x x\right). \end{aligned} \quad (1.98)$$

Оскільки при розв'язку рівняння (1.97) жодних обмежень на власні значення імпульсу p_x не накладалося, то спектр оператора \hat{p}_x , як і оператора x , *неперервний* і проекція імпульсу змінюється у діапазоні $p_x = -\infty, +\infty$. Визначимо коефіцієнт C власної функції (1.98). Спробуємо застосувати умову нормування у звичайному вигляді:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{p_x} \psi_{p_x}^* dx = 1.$$

Після підстановки (1.98) в останній вираз отримуємо:

$$|C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x x\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} p_x x\right) dx = |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx = \infty.$$

Тобто, нормування на одиницю власної функції оператора проєкції імпульсу неможливе. Це зрозуміло, оскільки оператор \hat{p}_x , як і оператор x , має неперервний спектр власних значень. У випадку неперервного спектру необхідно виконувати нормування на дельта-функцію, що, в свою чергу, дозволяє отримати вираз для сталої інтегрування: $C = (2\pi\hbar)^{-1/2}$. Остаточно, власні функції оператора імпульсу мають вигляд:

$$\psi_{p_x} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \cdot \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x x\right). \quad (1.99)$$

Так як оператори проєкцій імпульсу комутують між собою, то власна функція оператора імпульсу може бути записана у вигляді добутку власних функцій операторів проєкцій. Тому, узагальнюючи отриманий результат, запишемо власну функцію оператора імпульсу \hat{p} у вигляді:

$$\psi_{\vec{p}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \cdot \exp\left(\frac{i}{\hbar} (p_x x + p_y y + p_z z)\right) = \frac{\exp\left(\frac{i}{\hbar} (\vec{p} \vec{r})\right)}{(2\pi\hbar)^{3/2}}. \quad (1.100)$$

Оператор квадрата моменту імпульсу \hat{L}^2 . Вигляд оператору \hat{L}^2 у сферичній системі координат задається виразом (1.93). Тоді рівняння на власні значення і власні функції набуває вигляду

$$\hat{L}^2 \psi_L = L^2 \psi_L,$$

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi_L}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi_L}{\partial \varphi^2} \right\} = L^2 \psi_L,$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi_L}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi_L}{\partial \varphi^2} + \alpha \psi_L = 0, \quad (1.101)$$

де $\alpha = L^2/\hbar^2$. Виявляється, що рівняння (1.101) має розв'язки тільки за умови, що параметр α приймає *ряд дискретних значень*

$$\alpha = \frac{L^2}{\hbar^2} = l(l+1), \quad (1.102)$$

де $l = 0, 1, 2, \dots$ – *ряд цілих чисел*.

Отже, власні значення оператора квадрату моменту імпульсу визначаються співвідношенням

$$L^2 = \hbar^2 \alpha = \hbar^2 l(l+1),$$

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (1.103)$$

Таким чином, спектр оператора \hat{L}^2 *дискретний*. Величина l отримала назву **орбітального (або азимутального) квантового числа**.

Власними функціями оператора \hat{L}^2 є так звані *сферичні функції*:

$$\begin{aligned} \psi_L(\theta, \varphi) &\equiv Y_{lm}(\theta, \varphi) = \\ &= (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp(im\varphi) \cdot \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} \cdot P_l^m(\cos\theta), \end{aligned} \quad (1.104)$$

де m – цілі числа, функції $P_l^m(\cos\theta)$ називаються *приєднаними поліномами Лежандра*

$$P_l^m(\cos\theta) = (1 - \cos^2\theta)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d(\cos\theta)^{|m|}} \cdot P_l(\cos\theta), \quad (1.105)$$

Де, в свою чергу, $P_l(\cos\theta)$ – *поліноми Лежандра*:

$$P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} \cdot \frac{d^l}{d(\cos\theta)^l} [(\cos^2\theta - 1)^l]. \quad (1.106)$$

Оскільки поліноми Лежандра визначаються l -похідною за змінною $\cos\theta$ від многочлена $(\cos^2\theta - 1)^l$, а приєднані поліноми Лежандра –

$|m|$ -похідною за тією ж змінною від поліномів Лежандра, то умовою ненульового значення $P_l^m(\cos \theta)$, очевидно, є $|m| \leq l$. Таким чином, квантове число m приймає значення $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Воно має назву **магнітного квантового числа**.

Як видно з рівняння (1.103), власні значення оператора \hat{L}^2 визначаються орбітальним квантовим числом l . Але кожному стану з даним значенням l відповідає $(2l+1)$ сферичних функцій $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, кожна з яких задається певним значенням магнітного квантового числа m . Отже, власні значення оператора квадрату моменту імпульсу вироджені з кратністю $(2l+1)$ по магнітному квантовому числу. Зауважимо, що власні функції $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ у вигляді (1.104) утворюють ортонормовану систему.

На завершення наведемо явний вигляд декількох сферичних функцій:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta; \quad Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(\pm i\varphi);$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1); \quad Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\varphi) \quad (1.107)$$

$$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\varphi).$$

Оператор проекції моменту імпульсу на вісь \hat{L}_z . Оскільки оператор \hat{L}_z у сферичній системі координат має вигляд (1.94), то рівняння на власні значення та власні функції для цього оператора є досить простим

$$\hat{L}_z \psi_{L_z} = L_z \psi_{L_z},$$

$$-i\hbar \frac{\partial \psi_{L_z}}{\partial \varphi} = L_z \psi_{L_z},$$

$$\frac{\partial \psi_{L_z}}{\psi_{L_z}} = \frac{L_z}{-i\hbar} \partial \varphi = \frac{i}{\hbar} L_z \partial \varphi. \quad (1.108)$$

Інтегруючи (1.108), отримуємо

$$\ln \psi_{L_z} = \frac{i}{\hbar} L_z \varphi + C',$$
$$\psi_{L_z} = C \exp\left(\frac{i}{\hbar} L_z \varphi\right) \quad (1.109)$$

Врахуємо, що стани з азимутальними кутами φ та $(\varphi + 2\pi)$ є тотожними, а отже, власна функція ψ_{L_z} має бути періодичною з періодом 2π :

$$\psi_{L_z}(\varphi) = \psi_{L_z}(\varphi + 2\pi). \quad (1.110)$$

Підставляючи вираз (1.109) у (1.110) матимемо:

$$C \exp\left(\frac{i}{\hbar} L_z \varphi\right) = C \exp\left(\frac{i}{\hbar} L_z (\varphi + 2\pi)\right),$$
$$\exp\left(\frac{i}{\hbar} L_z 2\pi\right) = 1.$$

Згадуючи формулу Ейлера $\exp(ia) = \cos a + i \sin a$, мусимо визнати, що остання рівність можлива лише за умови:

$$2\pi \frac{L_z}{\hbar} = 2\pi m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

Звідки остаточно отримуємо

$$L_z = \hbar m. \quad (1.111)$$

Вираз (1.111) визначає *власні значення* оператора проекції моменту імпульсу \hat{L}_z . Як видно, спектр оператора \hat{L}_z , як і оператора \hat{L}^2 , *дискретний*.

Зважаючи на (1.111), власні функції \hat{L}_z можна представити у вигляді $\psi_{L_z} = C \exp(im\varphi)$. Залишається тільки визначити коефіцієнт C . З умови нормування маємо:

$$\int_0^{2\pi} \psi_{L_z} \psi_{L_z}^* d\tau = 1,$$

$$|C|^2 \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} e^{-im\varphi} d\tau = |C|^2 \int_0^{2\pi} d\tau = |C|^2 2\pi = 1,$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

Остаточно,

$$\psi_{L_z} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi). \quad (1.112)$$

Розглядаючи вигляд сферичної функції (1.104), можна помітити, що функція (1.112) є одним з співмножників у $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ і тільки вона визначає залежність $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ від кута φ . Тобто, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ можна представити у вигляді добутку двох функцій – одна з них $f(\theta)$ визначає залежність від кута θ , а інша – від азимутального кута $\psi_{L_z}(\varphi)$: $Y_{lm}(\theta, \varphi) = f(\theta)\psi_{L_z}(\varphi)$. Перевіримо, чи будуть сферичні функції власними для оператора \hat{L}_z . Запишемо операторне рівняння:

$$\hat{L}_z(f(\theta)\psi_{L_z}(\varphi)) = L_z(f(\theta)\psi_{L_z}(\varphi)),$$

$$f(\theta)\left(\hat{L}_z\psi_{L_z}(\varphi)\right) = L_z f(\theta)\psi_{L_z}(\varphi),$$

$$\hat{L}_z\psi_{L_z}(\varphi) = L_z\psi_{L_z}(\varphi).$$

Під час перетворень враховано, що оператор \hat{L}_z діє тільки на $\psi_{L_z}(\varphi)$. Таким чином, сферичні функції є також власними функціями оператора \hat{L}_z . Тоді ціле число m у виразі для власної функції (1.112) є магнітним квантовим числом, тобто на його можливі значення накладається обмеження $|m| \leq l$. Крім того, існування спільної системи власних функцій $\{Y_{lm}(\theta, \varphi)\}$ у операторів \hat{L}^2 та \hat{L}_z свідчить про, те що

квадрат моменту імпульсу L^2 (тобто, модуль вектора $|\vec{L}|$) та його проекція на вісь L_z можуть одночасно передбачувано вимірюватися (без дисперсії).

1.12. Парність стану

Серед операторів квантової механіки важливу роль відіграє **оператор інверсії** \hat{P} , дія якого полягає у заміні знаку просторових координат хвильової функції на протилежний $\psi(x, y, z) \rightarrow \psi(-x, -y, -z)$, тобто

$$\hat{P}\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z). \quad (1.113)$$

Оператор інверсії визначає виконання операції інверсії – дзеркального відбивання у точці. Очевидно, повторна дія оператора \hat{P} повертає початкові значення координат точки

$$\hat{P}\psi(-x, -y, -z) = \hat{P}^2\psi(x, y, z) = \psi(x, y, z). \quad (1.114)$$

Отже, з рівняння (1.114) можна зробити висновок, що квадрат оператора інверсії є одиничним оператором $\hat{P}^2 = 1$.

Запишемо операторне рівняння на відшукання власних значень та власних функцій оператора \hat{P} :

$$\hat{P}\psi(x, y, z) = P\psi(x, y, z). \quad (1.115)$$

Подіємо на ліву і праву частини рівняння (1.115) оператором \hat{P} :

$$\begin{aligned} \hat{P}\hat{P}\psi(x, y, z) &= \hat{P}P\psi(x, y, z), \\ \hat{P}^2\psi(x, y, z) &= P\hat{P}\psi(x, y, z), \\ \hat{P}^2\psi(x, y, z) &= PP\psi(x, y, z), \\ \psi(x, y, z) &= P^2\psi(x, y, z). \end{aligned} \quad (1.116)$$

З рівняння (1.116) можна зробити висновок, що $P^2 = 1$, звідки випливає, що власні значення оператора інверсії $P = \pm 1$.

Таким чином, дія оператора інверсії на хвильову функцію може *як змінювати*, так і *не змінювати* знак хвильової функції. Така властивість хвильової функції характеризує **парність** відповідного квантового стану. Для парного стану

$$\hat{P}\psi^{(+)}(x, y, z) = +\psi^{(+)}(-x, -y, -z). \quad (1.117)$$

Для непарного стану

$$\hat{P}\psi^{(-)}(x, y, z) = -\psi^{(-)}(-x, -y, -z). \quad (1.118)$$

Важливо, що оператор \hat{P} комутує з оператором Гамільтона $[\hat{H}, \hat{P}] = 0$ і явно не залежить від часу. Тому **парність стану є величиною, що зберігається**. Врахування парності квантових станів надзвичайно важливе при розгляді переходів квантової системи між різними стаціонарними станами. Зокрема, найбільш інтенсивні переходи (так звані дипольні переходи) *можливі лише між станами різної парності*.

У сферичній системі координат операція інверсії зводиться до зміни кутів $\theta \rightarrow (\pi - \theta)$ та $\varphi \rightarrow (\varphi + \pi)$. Виконуючи таку заміну у сферичних функціях (1.104), можна побачити, що вона призведе до прояви множника $(-1)^l$, тобто

$$\hat{P}Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (1.119)$$

Отже, стани з $l = 0, 2, 4, \dots$ є парними, а стани $l = 1, 3, 5, \dots$ – непарними, тобто, фактично, парність відповідної хвильової функції співпадає з парністю орбітального квантового числа. Причому в першому випадку під словом парність мається на увазі реакція функції на дію оператора інверсії, а в другому це поняття має суто арифметичний зміст (наявність чи відсутність залишку при ділення числа на 2). Інтенсивні дипольні переходи можливі при зміні орбітального квантового числа $\Delta l = \pm 1$, тобто такі переходи відбуваються тільки між станами *різної парності*.

1.13. Співвідношення невизначеностей Гайзенберга

На завершення розгляду основ математичного апарату нерелятивістської квантової механіки проаналізуємо можливості *одночасного вимірювання* фізичних величин. Нехай деяка квантова система перебуває у стані, який можна описати суперпозицією власних функцій $\{\psi_n\}$: $\psi = \sum_n c_n \psi_n$. В результаті вимірювання спостерігається певне значення f_n , а система переходить у власний стан ψ_n . Тобто, вимірювання стрибком змінює хвильову функцію системи $\psi \rightarrow \psi_n$. Такий перехід називають *редукцією* хвильової функції, або редукцією хвильового пакету. Важливо, що повторне вимірювання саме над цією системою вже втрачає сенс, оскільки воно ніякої нової інформації не надає – тепер система перебуває у власному стані ψ_n і всі подальші вимірювання будуть передбачуваними. Отже, для продовження досліджень *статистичних* закономірностей повторне вимірювання необхідно проводити на абсолютно тотожній мікросистемі у тому ж самому макрооточенні, стан якої знову повинен описуватися суперпозицією $\psi = \sum_n c_n \psi_n$. Після кожного вимірювання ситуація буде повторюватися і щоразу повинна залучатися нова мікросистема, тотожна попередній. Загалом, можна обмежитися тільки однією мікросистемою, але тоді необхідно за рахунок зовнішнього впливу щоразу повертати їх в початковий стан ψ , що еквівалентно появі нової системи. Таким чином, мусимо прийти до висновку, що статистичні закономірності мікросвіту можна вивчати тільки на сукупності тотожних мікросистем.

Ансамблем мікрочастинок (мікроансамблем) називають сукупність тотожних мікросистем μ , які знаходяться в одному і тому ж макрооточенні M . Наведене визначення ілюструє рис. 7.

Під макрооточенням можна розуміти сукупність макрооб'єктів, які визнають просторові умови існування мікросистеми та силові поля, в яких вона рухається. Наприклад, в дослідях з дифракції електронів на двох щілинах до макрооточення належить система формування електронного пучка, коліматори, діафрагми, а також система реєстрації.

Нехай ϵ мікроансамбль, на якому виконують *одночасне* вимірювання проекції імпульсу p_x та координати x частинки.

Нагадаємо, що оператори \hat{p}_x та \hat{x} не комутують, $[\hat{p}_x, \hat{x}] = -i\hbar$, оскільки

оператори мають різні системи власних функцій. Визначимо, як співвідносяться статистичні характеристики таких вимірювань. Нехай в результаті N вимірювань отримано вибірки значень проекції імпульсу $\{p_{x_i}\}$ та координати $\{x_i\}$. Середні значення цих величин

$$\langle p_x \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N p_{x_i}}{N}, \quad \langle x \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}. \quad (1.120)$$

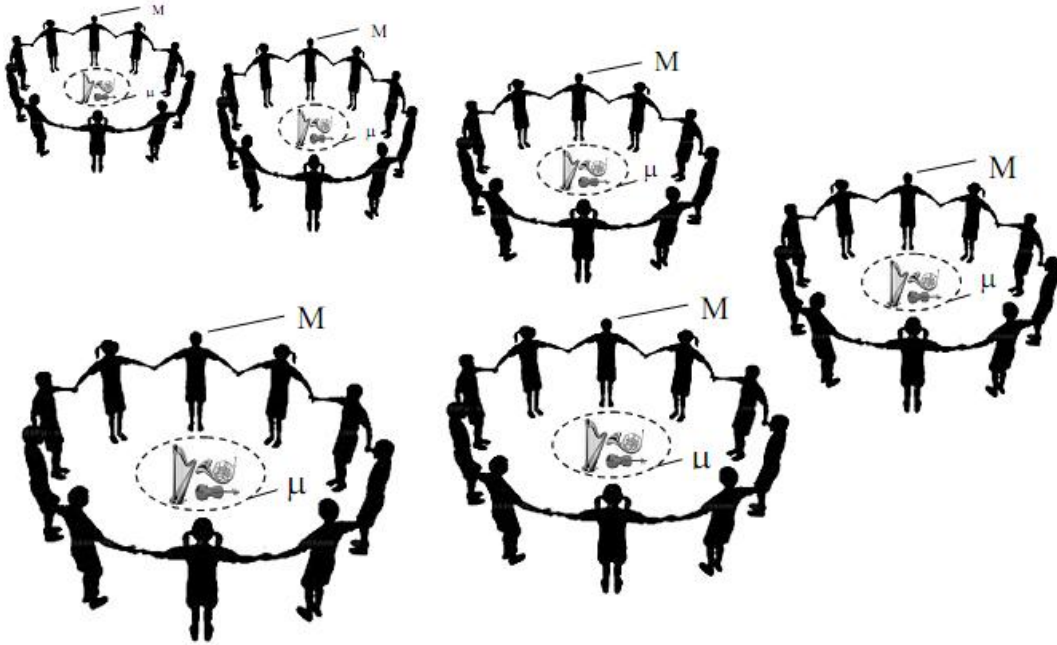


Рис. 7. Мікроансамбль – сукупність тотожних мікросистем μ в одному і тому ж макрооточенні M

Відхилення результату i -го вимірювання від середнього описуються виразами $\Delta p_{x_i} = p_{x_i} - \langle p_x \rangle$, $\Delta x = \langle x \rangle - x$. *Вибіркові дисперсії* вимірювань визначаються як середні значення квадратів відхилень Δp_{x_i} , Δx :

$$\langle (\Delta p_x)^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N (\langle p_x \rangle - p_{x_i})^2}{N}, \quad \langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N (\langle x \rangle - x_i)^2}{N}. \quad (1.121)$$

Генеральні дисперсії описуються виразами:

$$\sigma_{p_x}^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle (\Delta p_x)^2 \rangle, \quad \sigma_x^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle (\Delta x)^2 \rangle. \quad (1.122)$$

Запишемо вибіркові дисперсії у вигляді

$$\begin{aligned} \langle (\Delta p_x)^2 \rangle &= \langle (\langle p_x \rangle - p_x)^2 \rangle = \\ &= \langle \langle p_x \rangle^2 \rangle - 2 \langle \langle p_x \rangle p_x \rangle + \langle p_x^2 \rangle, \end{aligned} \quad (1.123)$$

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (\langle x \rangle - x)^2 \rangle = \langle \langle x \rangle^2 \rangle - 2 \langle \langle x \rangle x \rangle + \langle x^2 \rangle. \quad (1.124)$$

Для спрощення подальших перетворень будемо розглядати мікроансамбль, у якому середні значення проекції імпульсу та координати дорівнюють нулю $\langle p_x \rangle = \langle x \rangle = 0$. Це можливо, якщо початок системи відліку рухається разом з частинкою. В цьому випадку вирази (1.123) та (1.124) спрощуються:

$$\langle (\Delta p_x)^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle, \quad (1.125)$$

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle. \quad (1.126)$$

При подальших міркуваннях використаємо очевидну нерівність

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left| z x \psi(x) + \frac{d\psi}{dx} \right|^2 dx \geq 0, \quad (1.127)$$

де z — деякий числовий параметр. Розпишемо підінтегральний вираз у вигляді

$$\begin{aligned} (z x \psi + \frac{d\psi}{dx})(z x \psi^* + \frac{d\psi^*}{dx}) &= \\ &= z^2 x^2 \psi \psi^* + z x \psi \frac{d\psi^*}{dx} + z x \psi^* \frac{d\psi}{dx} + \frac{d\psi}{dx} \frac{d\psi^*}{dx} \end{aligned} \quad (1.128)$$

і знайдемо інтеграли від кожного з доданків:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} z^2 x^2 \psi \psi^* dx = z^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x^2 \psi dx = z^2 \langle x^2 \rangle; \quad (1.129)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} z x (\psi \frac{d\psi^*}{dx} + \psi^* \frac{d\psi}{dx}) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} z x \frac{d(\psi \psi^*)}{dx} dx = z \int_{-\infty}^{+\infty} x d(\psi \psi^*). \quad (1.130)$$

Інтеграл (1.130) зручно знаходити, використовуючи метод інтегрування частинами. Нагадаємо, що для будь-яких функцій $v(x)$ та $\zeta(x)$ справедливою є рівність $\int v d\zeta = v \cdot \zeta - \int \zeta dv$. Тоді останній інтеграл можна переписати у вигляді:

$$z \int_{-\infty}^{+\infty} x d(\psi \psi^*) = z x |\psi|^2 \Big|_{-\infty}^{+\infty} - z \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx = -z. \quad (1.131)$$

При обчисленні першого доданку в останньому виразі враховано, що хвильова функція є обмеженою ($\psi(\pm\infty) \rightarrow 0$) і квадратично інтегрованою, тому $|\psi(\pm\infty)|^2$ прямує до нуля швидше, ніж x прямує до $\pm\infty$; при обчисленні другого доданку прийнято до уваги умову нормування хвильової функції.

При інтегруванні останнього доданку з виразу (1.128) також використаємо метод інтегрування частинами:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \cdot \frac{d\psi}{dx} dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\psi^* \cdot \frac{d\psi}{dx} = \\ &= \psi^* \frac{d\psi}{dx} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d^2\psi}{dx^2} dx. \end{aligned} \quad (1.132)$$

Прийmemo до уваги явний вигляд оператора проекції імпульсу і запишемо рівняння для оператора квадрата імпульсу. Оскільки залежність хвильової функції від інших змінних, окрім x , не розглядається, будемо записувати не частинну, а повну похідну:

$$\begin{aligned} \hat{p}_x^2 \psi &= p_x^2 \psi, \\ -i\hbar \frac{d}{dx} (-i\hbar \frac{d\psi}{dx}) &= p_x^2 \psi, \\ -\hbar^2 \frac{d^2\psi}{dx^2} &= p_x^2 \psi, \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} &= -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \psi. \end{aligned} \quad (1.133)$$

Підставляючи (1.133) у (1.132), отримаємо:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \cdot \frac{d\psi}{dx} dx &= - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left(-\frac{p_x^2}{\hbar^2} \right) \psi dx = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* p_x^2 \psi dx = \frac{1}{\hbar^2} \langle p_x^2 \rangle. \end{aligned} \quad (1.134)$$

Підставляючи вирази (1.129), (1.131) та (1.134) в (1.127) отримаємо нерівність, тотожну нерівності (1.127):

$$\langle x^2 \rangle z^2 - z + \frac{1}{\hbar^2} \langle p_x^2 \rangle \geq 0. \quad (1.135)$$

Фактично (1.135) є нерівністю для квадратного тричлену $az^2 + bz + c \geq 0$ (де $a = \langle x^2 \rangle$, $b = -1$, $c = \langle p_x^2 \rangle / \hbar^2$). Вона буде виконуватися, якщо дискримінант квадратного рівняння $az^2 + bz + c = 0$ менше або дорівнює нулеві, тобто за умови $b^2 - 4ac \leq 0$. Іншими словами, має виконуватись співвідношення

$$1 - 4 \langle x^2 \rangle \frac{\langle p_x^2 \rangle}{\hbar^2} \leq 0, \quad \langle p_x^2 \rangle \langle x^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (1.136)$$

Враховуючи (1.125) та (1.126) та здобуваючи квадратний корінь з лівої та правої частин нерівності (1.136), можна записати

$$\sqrt{\langle (\Delta p_x)^2 \rangle} \cdot \sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle} \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (1.137)$$

Невизначеностями проекції імпульсу Δp_x та координати частинки Δx називають корені квадратні з відповідних *вибіркових дисперсій* цих величин:

$$\Delta p_x = \sqrt{\langle (\Delta p_x)^2 \rangle}, \quad \Delta x = \sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle}. \quad (1.138)$$

Враховуючи мализну сталої Планка, у співвідношенні (1.137) знак нерівності, як правило, замінюють знаком " \sim ", тобто, "за порядком величини", а замість $\hbar/2$ записують \hbar . Очевидно, що для проекцій імпульсу та радіус-вектора на вісі OY та OZ будуть справедливі вирази, подібні до (1.137). Остаточного можемо записати:

$$\begin{aligned} \Delta p_x \cdot \Delta x &\sim \hbar; \\ \Delta p_y \cdot \Delta y &\sim \hbar; \\ \Delta p_z \cdot \Delta z &\sim \hbar. \end{aligned} \quad (1.139)$$

Співвідношення (1.139) отримали назву **співвідношень невизначеностей Гайзенберга**. Вони були встановлені В. Гайзенбергом у 1927 році.

З'ясуємо фізичний зміст співвідношень (1.139). Прийmemo, що функції розподілу імовірностей спостереження різних значень p_x та x є *симетричними* відносно максимуму, тобто значення $(+p_{x_i})$ та $(-p_{x_i})$ (а також $(+x_i)$ та $(-x_i)$) зустрічаються з *однаковою імовірністю*. Така ситуація відповідає, наприклад, *нормальному розподілу* імовірностей, або розподілу Гауса, для якого густина імовірності спостереження значення w дорівнює

$$f(w - w_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_w} \cdot \exp\left(-\frac{(w - w_0)^2}{2\sigma_w^2}\right), \quad (1.140)$$

де w_0 відповідає максимуму імовірності (найбільш імовірне значення), σ_w^2 – *генеральна дисперсія*. Імовірність того, що величина w приймає значення у діапазоні від $(-w_1 < w < +w_1)$ визначається інтегралом

$$P(-w_1 \leq w \leq +w_1) = \int_{-w_1}^{+w_1} f(w - w_0) dw. \quad (1.141)$$

Виконаємо статистичну обробку експериментальних вибірок $\{p_{x_i}\}$ та $\{x_i\}$, яка дозволить визначити середні значення $\langle p_x \rangle, \langle x \rangle$ та вибіркові дисперсії $\langle (\Delta p_x)^2 \rangle, \langle (\Delta x)^2 \rangle$. Нехай кількість вимірювань N настільки велика, що можна прийняти $\sqrt{\langle (\Delta p_x)^2 \rangle} \approx \sqrt{\sigma_{p_x}^2} = \sigma_{p_x}$; $\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle} \approx \sqrt{\sigma_x^2} = \sigma_x$. Тоді співвідношення (1.139) фактично пов'язують між собою корені квадратні з генеральних дисперсій

$$\sigma_{p_x} \cdot \sigma_x \sim \hbar. \quad (1.142)$$

Побудуємо розподіли густин імовірностей $f_{p_x}(p_x - \langle p_x \rangle)$, $f_x(x - \langle x \rangle)$. Для зручності проноормуємо їх максимуми на одиницю. Такі розподіли матимуть вигляд, наведений на рис. 8а.

Важливо наголосити, що зв'язок між дисперсіями $\sigma_{p_x}^2$ та σ_x^2 задається рівнянням (1.142).

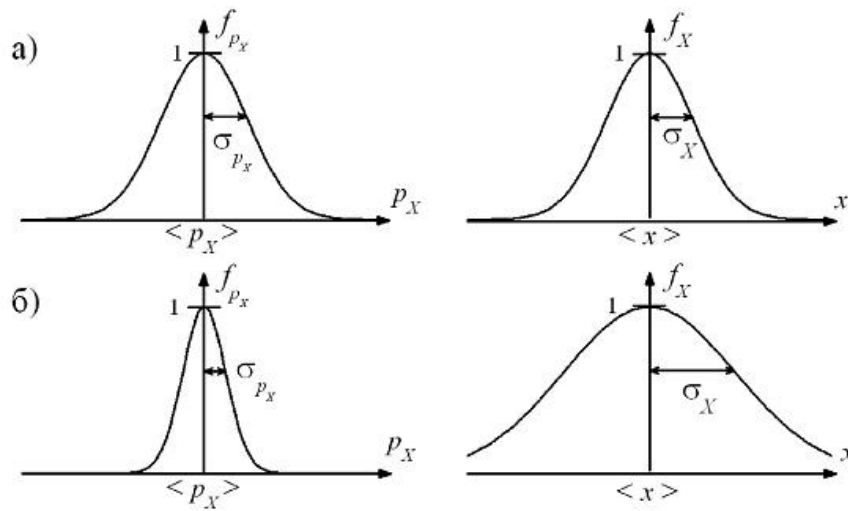


Рис. 8. Розподіли густин імовірностей f_{p_x} та f_x до (а) та після (б) підвищення точності визначення p_x

Дещо змінимо конструкцію приладу таким чином, щоб проекція p_x вимірювалася *більш точно* і знову виконаємо N одночасних вимірювань величин p_x та x . Нехай виявилось, що в результаті удосконалення експериментальної методики дисперсія $\sigma_{p_x}^2$ стала меншою, тобто, відповідний розподіл $f_{p_x}(p_x - \langle p_x \rangle)$ описується вужчою функцією. Експеримент також засвідчить, що у строгій відповідності з (1.142) функція розподілу $f_x(x - \langle x \rangle)$ обов'язково ушириться, оскільки зросте дисперсія σ_x^2 (рис. 8б). Якщо і далі удосконалювати прилад, підвищуючи точність визначення p_x , то принципово можлива така ситуація, коли величина p_x взагалі буде вимірюватися *точно*, тобто *без дисперсії* ($\sigma_{p_x}^2 = 0$). Очевидно, що визначення координати частинки за допомогою такого приладу взагалі втрачає сенс, тому що при $\sigma_{p_x}^2 = 0$, згідно з (1.142), завжди $\sigma_x^2 \rightarrow \infty$. Таким чином, наведені співвідношення невизначеностей Гайзенберга мають *статистичний зміст* і встановлюють взаємозв'язок між статистичними розкидами результатів одночасного вимірювання координат частинки та відповідних проекцій імпульсу.

Наведені вище співвідношення невизначеностей стосуються пари динамічних змінних "імпульс – координата". Для іншої пари динамічних змінних, "енергія – час", також існує співвідношення невизначеностей, яке має вигляд

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar. \quad (1.143)$$

Однак зміст невизначеностей ΔE та Δt тут принципово відрізняється від таких для імпульсу та координати. Нехай в момент часу t_1 вимірюється енергія системи і вона дорівнює E_1 . Повторимо вимірювання через проміжок часу Δt – в результаті отримаємо нове значення E_2 . **Невизначеністю енергії будемо називати різницю значень енергії при двох послідовних вимірюваннях $\Delta E = |E_2 - E_1|$.** Зміст співвідношення (1.143) полягає у тому, що **при зменшенні проміжку часу Δt між послідовними вимірюваннями невизначеність енергії системи ΔE зростає і навпаки.** Навіть якщо конструкція приладу принципово дозволяє вимірювати енергію системи без дисперсії, то квантова природа мікрооб'єктів накладає обмеження на можливості такого експерименту – для *точного* (без дисперсії) вимірювання енергії системи ($\Delta E \rightarrow 0$) необхідно проводити вимірювання *через нескінченно великий проміжок часу* ($\Delta t \rightarrow \infty$). Інтервал Δt можна розглядати як час, протягом якого відбувається визначення величини ΔE , тобто як час вимірювання цієї величини. Якщо система перебуває у деякому квантовому стані протягом кінцевого часу T , то зрозуміло, що проміжок часу між послідовними вимірюваннями завжди $\Delta t \leq T$. Отже, при вимірюванні енергії системи у стані, час життя якого T , невизначеність енергії принципово не може бути меншою за

$$\Delta E = \hbar/T. \quad (1.144)$$

Таку невизначеність прийнято називати **шириною рівня E** і позначати $\Gamma = \Delta E$. Для часу життя T і ширини рівня Γ справедливе співвідношення $\Gamma T = \hbar$.

1.14. Принцип доповнювальності Бора

Квантовим мікроансамблем будемо називати *ансамбль мікрочастинок, для якого виконуються співвідношення невизначеностей* (1.139) та (1.143). Отже, головна властивість квантових мікроансамблей полягає у тому, при вимірюванні таких пар динамічних змінних, як імпульс–координата (p_x, x) та енергія–час (E, t) *неможливе їх одночасне точне визначення* (у випадку енергії точне визначення відповідає нескінченно довгому вимірюванню). В той же час, одночасне точне вимірювання енергії E та імпульсу p_x (або моменту імпульсу L^2 та L_z) є *цілком можливим*. Доказом цього, як було показано в п. 1.9, є те, що, для вільної частинки оператор Гамільтона

комутує з оператором імпульсу $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$, а можливість точного визначення координати частинки у певний момент часу є очевидною, тобто $[\hat{x}, \hat{t}] = 0$. Далі буде показано, що для частинки у центральномі симетричному полі $[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$, тобто одночасно можуть точно вимірюватися енергія та квадрат моменту імпульсу чи проекція моменту імпульсу.

Таким чином, **динамічні змінні** квантових мікроансамблей можна поділити на дві групи: **імпульсно-енергетичні** (p_x, L^2, L_z, E) та **просторово-часові** (x, t). Аналізуючи співвідношення невизначеностей та процеси квантових вимірювань, Н. Бор сформулював загальний принцип, який визначає можливості одночасного визначення різних типів динамічних змінних квантової системи (1925-1927 рр.). Він отримав назву **принципу доповнювальності Бора** і формулюється наступним чином:

імпульсно-енергетичні та просторо-часові фізичні величини утворюють дві групи динамічних змінних, які взаємно доповнюють одна одну. Не існує квантових ансамблів, в яких імпульсно-енергетичні та просторо-часові динамічні змінні могли одночасно вимірюватися без дисперсії.

Принцип доповнювальності узагальнює співвідношення невизначеностей, вказуючи, що вони визначають кількісні обмеження одночасного опису системи динамічними змінними двох груп, що доповнюють одна одну. Будь-яка спроба такого опису приречена на визначення динамічних змінних різних груп з дисперсією, причому принципово неможливо поставити такі експерименти, в яких зменшення дисперсії однієї величини супроводжувалося б зменшенням дисперсії іншої величини.

Принцип доповнювальності дає послідовне пояснення корпускулярно-хвильового дуалізму: спостереження корпускулярних властивостей квантових ансамблів відповідає опису системи *просторово-часовими змінними*, який дозволяє *точно* визначити положення частинки у просторі, втрачаючи при цьому інформацію про її енергію та імпульс. Навпаки, при описі системи *імпульсно-енергетичними змінними* є можливість точного визначення імпульсу та енергії, але втрачає сенс питання про локалізацію частинки у просторі (явище дифракції та інтерференції). Однак, кожен з цих описів доповнює інший і створює цілісну картину фізичної реальності.

РОЗДІЛ 2. Частинка у центрально-симетричному полі

2.1. Загальні властивості руху у центрально-симетричному полі

Одна з найбільш важливих задач квантової механіки пов'язана з описом руху електронів у багатоелектронних атомах. Її розв'язок дозволяє не тільки з'ясувати фізичні властивості атомарних систем, але й визначити основні принципи формування хімічного зв'язку у молекулах та електронної структури кристалів. Основним наближенням, яке використовується при формулюванні такої задачі, є наближення центрально-симетричного поля. В цьому випадку будемо розглядати рух електронів у *потенціальному полі*, яке має *силовий центр* і потенціал якого визначається *тільки відстанню вибраної точки від силового центру*, тобто $\phi \equiv \phi(|\vec{r}|) \equiv \phi(r)$; потенціальна енергія електрона у такому полі $U(r) = -e\phi(r)$ (де e – заряд електрона). Приймемо, що центрально-симетричне поле *стаціонарне*, тобто потенціальна енергія $U(r)$ не залежить від часу.

Запишемо стаціонарне рівняння Шрьодінгера для електрона у центрально-симетричному полі:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(r) \right] \psi(r) = E \psi(r), \quad (2.1)$$

де m_0 – маса електрона. Враховуючи *сферичну симетрію* задачі, зручно перейти до сферичної системи координат. Можна отримати (див., наприклад, додаток у [3]), що у сферичній системі оператор Лапласа задається виразом

$$\Delta(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (2.2)$$

Уважний розгляд рівняння (2.2) дозволяє виділити в ньому частину, яка є оператором квадрату проекції моменту імпульсу. Дійсно, використовуючи рівняння (1.102) можна записати

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = -\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} \quad (2.3)$$

і тоді оператор Лапласа (2.2) набуває вигляду

$$\Delta(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}. \quad (2.4)$$

Відтак, рівняння Шрьодінгера (2.1) можна переписати у наступному вигляді:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2 \psi}{\hbar^2 r^2} \right] + U(r) \psi = E \psi \quad (2.5)$$

або

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + U(r) + \frac{\hat{L}^2(\theta, \varphi)}{2m_0 r^2} \right] \psi = E \psi; \quad (2.6)$$

в останньому виразі підкреслено, що оператор квадрату моменту діє тільки на кутові змінні $\hat{L}^2 \equiv \hat{L}^2(\theta, \varphi)$. Таким чином, оператор Гамільтона для електрона у центральній-симетричному полі має вигляд:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + U(r) + \frac{\hat{L}^2(\theta, \varphi)}{2m_0 r^2}. \quad (2.7)$$

Стає очевидним, що в операторі Гамільтона можна виділити *два оператори*: один з яких діє *тільки на модуль радіус-вектора r*

$$\hat{Q}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + U(r), \quad (2.8)$$

а інший, що визначається, як $\frac{\hat{L}^2(\theta, \varphi)}{2m_0 r^2}$, діє тільки на кути (θ та φ).

З'ясуємо, чи комутує оператор Гамільтона (2.7) з оператором \hat{L}^2 . Для цього визначимо комутатор

$$\begin{aligned}
[\hat{H}, \hat{L}^2]\psi &= \left[\left\{ \hat{Q}(r) + \frac{\hat{L}^2(\theta, \varphi)}{2m_0 r^2} \right\}, \hat{L}^2 \right] \psi = \\
&= \left(\hat{Q} + \frac{\hat{L}^2}{2m_0 r^2} \right) \hat{L}^2 \psi - \hat{L}^2 \left(\hat{Q} + \frac{\hat{L}^2}{2m_0 r^2} \right) \psi = \hat{Q} \hat{L}^2 \psi + \frac{\hat{L}^4 \psi}{2m_0 r^2} - \hat{L}^2 \hat{Q} \psi - \frac{\hat{L}^4 \psi}{2m_0 r^2} \\
[\hat{H}, \hat{L}^2]\psi &= \hat{Q} \hat{L}^2 \psi - \hat{L}^2 \hat{Q} \psi.
\end{aligned}$$

Оператор $\hat{Q}(r)$ діє тільки на змінну r , оператор $\hat{L}^2(\theta, \varphi)$ – тільки на кутові змінні θ та φ , тому порядок дії цих операторів на хвильову функції $\psi(r, \theta, \varphi)$ не впливає на результат. Отже,

$$[\hat{H}, \hat{L}^2]\psi = 0. \quad (2.9)$$

Врахувавши, що оператор проекції моменту імпульсу \hat{L}_z діє лише на змінну φ ($\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$), подібним чином можна легко довести, що також

$$[\hat{H}, \hat{L}_z]\psi = 0. \quad (2.10)$$

Таким чином, для частинки у центрально-симетричному полі оператор Гамільтона \hat{H} комутує як з оператором квадрату моменту імпульсу \hat{L}^2 , та і з оператором проекції моменту імпульсу \hat{L}_z . А це означає, що оператори \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z мають спільну систему власних функцій. Отриманий результат дозволяє зробити два важливих висновки:

1) Комутативність операторів \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z свідчить про те, що у центрально-симетричному полі зберігаються квадрат моменту імпульсу L^2 частинки та його проекція L_z (так як очевидно, що оператори \hat{L}^2 , \hat{L}_z явно не залежать від часу).

2) Оскільки сферичні функції $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ є власними функціями операторів \hat{L}^2 , \hat{L}_z , то вони будуть і власними функціями оператора Гамільтона:

$$\hat{H} Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = E Y_{lm_l}(\theta, \varphi). \quad (2.11)$$

Таким чином, саме сферичні функції $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ визначають кутову залежність повної хвильової функції $\psi(r, \theta, \varphi)$. Як наслідок, залежність ψ від r можна описувати окремою функцією $R(r)$; а оскільки змінні r та (θ, φ) є незалежними, то **повну хвильову функцію частинки у центральном-симетричному полі можна представити як добуток радіальної $R(r)$ та кутової $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ частин:**

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi). \quad (2.12)$$

Повернемося до розв'язку рівняння Шрьодінгера (2.6) і підставимо до нього хвильову функцію у вигляді (2.12). В результаті матимемо:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} Y(\theta, \varphi) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + R(r) \frac{\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi)}{2m_0 r^2} + U(r) R(r) Y(\theta, \varphi) = E R(r) Y(\theta, \varphi). \quad (2.13)$$

Помножимо праву та ліву частини рівняння (2.13) на $\left(-\frac{r^2}{R(r) Y(\theta, \varphi)} \right)$ і отримаємо:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi)}{2m_0 Y(\theta, \varphi)} - U(r) r^2 &= -E r^2, \\ \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + [E - U(r)] r^2 &= \frac{\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi)}{2m_0 Y(\theta, \varphi)} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Величини, що стоять у лівій частині рівняння (2.14), залежать тільки від змінної r , а величини у правій частині – тільки від θ та φ . Така рівність

можлива за єдиної умови – ліва і права частини рівняння (2.14) повинні одночасно дорівнювати певній сталій C :

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + [E - U(r)] r^2 = C, \quad (2.15)$$

$$\frac{\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi)}{2m_0 Y(\theta, \varphi)} = C. \quad (2.16)$$

Останнє рівняння можна переписати у вигляді

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = 2m_0 C Y(\theta, \varphi). \quad (2.17)$$

Фактично, це є рівняння на власні функції та власні значення оператора квадрату моменту імпульсу, причому $2m_0 C = L^2$. Використовуючи формулу (1.98), можна записати, що

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) = 2m_0 C. \quad (2.18)$$

Звідки

$$C = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0}. \quad (2.19)$$

Підставляючи значення C з (2.19) до (2.15), отримаємо

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \cdot \frac{1}{R(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + [E - U(r)] r^2 - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0} = 0. \quad (2.20)$$

Помноживши на $R(r)$, остаточно отримаємо *рівняння для радіальної частини $R(r)$ хвильової функції*

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + [E - U] r^2 R(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0} R(r) = 0. \quad (2.21)$$

Розв'язком цього рівняння є значення енергії частинки E у центрально-симетричному полі та радіальні функції $R(r)$. Оскільки орбітальне квантове число l приймає ряд цілих чисел $l = 1, 2, \dots$, то кожному з них відповідає певна енергія E та відповідна власна функція $R(r)$. Таким чином, у центрально-симетричному полі енергія частинки

та радіальна частина хвильової функції визначаються орбітальним квантовим числом: $E \equiv E(l)$; $R(r) \equiv R_l(r)$. Стани з різними значеннями орбітального квантового числа прийнято позначати літерами:

$$\begin{array}{ccccccccc} l & = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \dots \\ & & s & p & d & f & g & h \dots \end{array}$$

Оскільки при даному l магнітне квантове число може приймати $(2l + 1)$ значень ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$), кожному з яких відповідає своя сферична функція, і, як наслідок, своя повна хвильова функція $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$, то стан з певною енергією $E(l)$ є виродженим за квантовим числом m_l з кратністю $(2l + 1)$.

Для подальшого розв'язку рівняння (2.21) знайдемо похідну $\frac{\partial}{\partial r}(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r})$ та помножимо рівняння (2.21) на $\frac{2m_0}{\hbar^2 r^2}$. Після цього рівняння (2.21) набуває вигляду

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - U(r)] R(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) = 0, \quad (2.22)$$

(частинні похідних замінено на повні похідні).

Введемо нову функцію $\xi(r)$ з умови

$$R(r) = \frac{\xi(r)}{r} = \xi(r)r^{-1}. \quad (2.23)$$

Тоді похідні від $R(r)$:

$$R'(r) = \xi'(r)r^{-1} - \xi(r)r^{-2}, \quad (2.24)$$

$$R''(r) = \xi''(r)r^{-1} - \xi'(r)r^{-2} - \xi'(r)r^{-2} + 2\xi(r)r^{-3},$$

$$R''(r) = \xi''(r)r^{-1} - 2\xi'(r)r^{-2} + 2\xi(r)r^{-3}. \quad (2.25)$$

Підставимо отримані вирази для похідних $R'(r)$ та $R''(r)$ у рівняння (2.22):

$$\begin{aligned} & \xi''(r)r^{-1} - 2\xi'(r)r^{-2} + 2\xi(r)r^{-3} + 2r^{-1}[\xi'(r)r^{-1} - \xi(r)r^{-2}] + \\ & + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - U(r)] \xi(r)r^{-1} - l(l+1)\xi(r)r^{-3} = 0; \end{aligned}$$

$$\xi''(r)r^{-1} - 2\xi'(r)r^{-2} + 2\xi(r)r^{-3} + 2\xi'(r)r^{-2} - 2\xi(r)r^{-3} + \frac{2m_0}{\hbar^2}[E - U(r)]\xi(r)r^{-1} - l(l+1)\xi(r)r^{-3} = 0. \quad (2.26)$$

Очевидно, що другий і четвертий, та третій і п'ятий доданки у (2.26) попарно скорочуються. Помноживши рівняння (2.26) на r , отримаємо

$$\frac{d^2\xi}{dr^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[E - \left\{ U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2} \right\} \right] \xi(r) = 0. \quad (2.26)$$

У рівнянні (2.26) у фігурних дужках стоїть сума потенціальної енергії електрона $U(r)$ та величини $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2}$. Цю величину називають ефективною енергією електрона у центрально-симетричному полі і позначають $U_{eff}(r)$:

$$U_{eff}(r) = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2}. \quad (2.27)$$

Потенціальна енергія електрона у полі атомного ядра є величиною від'ємною (наприклад, якщо поле кулонівське, то $U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, де Z

– кількість протонів у ядрі), тоді як величина $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2}$ завжди додатна.

Ця величина отримала назву "відцентрової енергії", оскільки при обертальному русі в неінерціальній системі відліку, пов'язаній з електроном, на нього діє сила інерції, яка відштовхує від ядра. На рис. 9. наведено типовий вигляд залежностей $U_{eff}(r)$ для чотирьох значень $l = 0, 1, 2, 3$ у припущенні, що залежність $U(r)$ відповідає кулонівському потенціалу. Як видно, для $l = 1, 2, 3$ це криві з мінімумами, яким з умови $U_{eff}(r) = 0$ відповідають відстані

$$r_{\min} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 l(l+1)}{Ze^2 m_0}; \text{ у випадку } l = 0 \quad r_{\min} \rightarrow 0.$$

Отже, для кожного значення орбітального квантового числа l існує така відстань електрона від ядра r_{\min} , яка відповідає мінімуму ефективної енергії $U_{eff}(r)$.

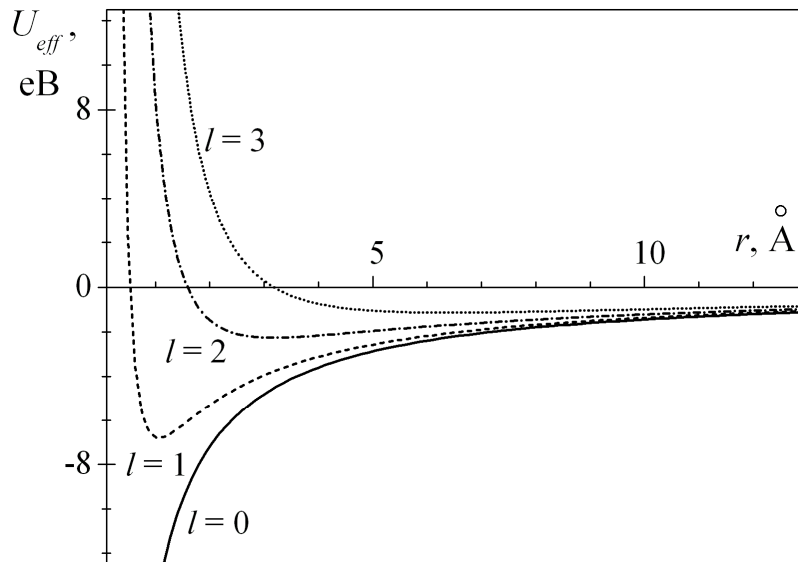


Рис. 9. Залежність відцентрової енергії від відстані до кулонівського силового центру ($Z = 1$)

2.2. Поведінка радіальної частини хвильової функції на малих відстанях від силового центру

Для подальшого розгляду властивостей руху електрона у центрально-симетричному полі значний інтерес представляє його поведінка в області малих відстаней до силового центру ($r \rightarrow 0$). Нехай залежність потенціальної енергії від відстані має вигляд $U(r) = -\frac{\alpha}{r^n}$.

Важливо, що навіть у випадку центрально-симетричного поля багатоелектронного атома (самоузгодженого поля) виконується умова $n < 2$ (не кажучи про кулонівське поле з енергією $U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$).

Тобто, при наближенні до силового центру потенціальна енергія за модулем $|U(r)| = \alpha r^{-n}$ зростає повільніше, а ніж відцентрова енергія $2m_0\hbar^2 l(l+1)r^{-2}$. Тому при $r \rightarrow 0$ у рівнянні (2.26) основним доданком у квадратних дужках буде відцентрова енергія, а величинами E та $U(r)$ за цих умов можна знехтувати. Відтак, рівняння (2.26) набуває вигляду

$$\frac{d^2\xi}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}\xi(r) = 0. \quad (2.28)$$

Будемо шукати його розв'язок у вигляді $\xi(r) = ar^y$. Тоді похідна $\xi''(r) = y(y-1)ar^{y-2}$. Підставимо ці вирази у рівняння (2.28):

$$ay(y-1)r^{y-2} - l(l+1)ar^y r^{-2} = 0,$$

$$y(y-1) - l(l+1) = 0,$$

$$y^2 - y - l(l+1) = 0.$$

Таким чином, ми отримали квадратне рівняння. Його корені мають вигляд

$$y_{1,2} = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 4l(l+1)}}{2} = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 4l^2 + 4l}}{2} = \frac{1 \pm \sqrt{(2l+1)^2}}{2} = \frac{1 \pm (2l+1)}{2},$$

$$y_1 = -l; \quad y_2 = l+1. \quad (2.29)$$

Першому кореню відповідає (див. (2.23)) радіальна функція $R(r) = \frac{\xi(r)}{r} = \frac{ar^{-l}}{r} = \frac{a}{r^{l+1}}$. Очевидно, така функція не задовольняє умові *кінцевості* хвильової функції, оскільки при $r \rightarrow 0$ $R(r) \rightarrow \infty$. Навпаки, радіальна функція, побудована з використанням другого кореня, $R(r) = \frac{\xi(r)}{r} = \frac{ar^{l+1}}{r} = ar^l$ є кінцевою, тому що при $r \rightarrow 0$ $R(r) \rightarrow 0$.

Таким чином, можна зробити висновок, що на малих відстанях від силового центру (при $r \rightarrow 0$) радіальна хвильова функція описується функцією виду

$$R(r) = ar^l \quad (2.30)$$

В подальшому для визначення асимптотичної поведінки радіальної частини $R(r)$ на малих відстанях r буде використовуватись саме функція (2.30).

2.3. Умови нормування хвильової функції електрона у центральномі симетричному полі

Хвильова функція електрона у центральномі-симетричному полі повинна бути нормованою, тобто задовольняти умові

$$\int_{\tau} |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 d\tau = 1. \quad (2.31)$$

Оскільки у сферичній системі координат елементарний об'єм $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$, а хвильова функція $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$, то імовірність знаходження електрона в елементарному об'ємі $d\tau$ дорівнює

$$dP(r, \theta, \varphi) = |R(r)|^2 |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (2.32)$$

а рівняння (2.31) набуває вигляду

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |R(r)|^2 |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi &= 1, \\ \int_0^{\infty} |R(r)|^2 r^2 dr \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi &= 1. \end{aligned} \quad (2.33)$$

При записі останнього виразу враховано, що інтегрування за радіальною та кутовими змінними є незалежним, оскільки виконується для функцій різних змінних. З іншого боку, це призводить до того, що умова (2.33) буде виконуватися, якщо одночасно справедливі наступні рівності:

$$\int_0^{\infty} |R(r)|^2 r^2 dr = 1, \quad (2.34)$$

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1. \quad (2.35)$$

Спираючись на вирази (2.34), (2.35) розглянемо два окремі випадки.

1) Визначимо імовірність того, що електрон потрапляє у *тілесний кут* $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$, перебуваючи на *будь-якій відстані від силового центру*. Таку імовірність можна отримати, якщо імовірність $dP(r, \theta, \varphi)$, що описується виразом (2.32), проінтегрувати за r в межах $r = 0 \div \infty$:

$$dP_{\theta, \varphi} \equiv dP_{\Omega} = |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi \int_0^{\infty} |R(r)|^2 r^2 dr = |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (2.36)$$

Відповідно, імовірність знаходження електрона в **одиничному тілесному куті** Ω визначається як

$$\omega_{\Omega} = \frac{dP_{\Omega}}{d\Omega} = |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2. \quad (2.37)$$

Очевидно, що ω_{Ω} – *густина імовірності* знаходження електрона в тілесному куті Ω .

2) Визначимо імовірність перебування електрона у *будь-якій точці сферичного прошарку* в межах від r до $(r + dr)$. Аналогічно до попереднього, врахувавши (2.35), отримуємо:

$$dP_r = |R(r)|^2 r^2 dr \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = |R(r)|^2 r^2 dr. \quad (2.38)$$

Тоді імовірність перебування електрона у **сферичному прошарку одиничної товщини** можна знайти, поділивши імовірність dP_r на товщину dr

$$\omega_r = \frac{dP_r}{dr} = \frac{|R(r)|^2 r^2 dr}{dr} = |R(r)|^2 r^2. \quad (2.39)$$

Величина ω_r визначає *густину імовірності* знаходження електрона у *сферичному прошарку радіусом r* .

Визначимо також імовірність перебування електрона в **одиниці об'єму** сферичного прошарку. Для цього імовірність dP_r необхідно поділити на об'єм *сферичного прошарку* $d\tau_r = 4\pi r^2 dr$:

$$\omega_{\tau} = \frac{dP_r}{d\tau} = \frac{|R(r)|^2 r^2 dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{|R(r)|^2}{4\pi}. \quad (2.40)$$

У випадку малих відстаней r використаємо функцію (2.30)

$$\omega_{\tau} = \frac{|R(r)|^2}{4\pi} = \frac{a^2}{4\pi} r^{2l} \quad (2.41)$$

Як видно, для p -, d -, f -станів густина імовірності $\omega_{\tau} \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$.

У випадку ж s -станів $\omega_{\tau} = \frac{a^2}{4\pi} = \text{const}$, що відображує важливий

фізичний результат: *густина імовірності* ω_r знаходження *s*-електрона на силовому центрі (атомному ядрі) **відмінна від нуля**.

2.4. Частинка у кулонівському полі (воднеподібний іон)

Розглянемо рух електрона в електростатичному полі, яке створюється атомним ядром, що містить Z протонів (кулонівське поле). Як зазначалося, потенціальна енергія взаємодії електрона з цим полем дорівнює

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (2.42)$$

Тоді рівняння (2.22) для радіальної частини хвильової функції набуде вигляду

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) = 0. \quad (2.43)$$

Введемо позначення $A = e^2/4\pi\epsilon_0$. Для подальшого розв'язку зручно перейти до **атомної системи одиниць**, в якій:

одиниця маси $M_0 = m_0 = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$;

одиниця довжини $X_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 A} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_0} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,529 \text{ \AA}$

(борівський радіус, тобто радіус першої борівської орбіти);

одиниця часу $T_0 = \frac{\hbar^3}{m_0 A^2} = \frac{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^3}{m_0 e^4} = 2,42 \cdot 10^{-17} \text{ с}$;

одиниця енергії $E_0 = \frac{m_0 A^2}{\hbar^2} = \frac{m_0 e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = 4,36 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 27,20 \text{ еВ}$.

В атомній фізиці досить широко використовується позасистемна одиниця енергії – Рідберг, яка скорочено позначається "Ry"; ця одиниця дорівнює потенціалу іонізації атома водню в основному стані: $1 \text{ Ry} = 13,598 \text{ еВ}$. Тому атомна одиниця енергії $E_0 = 2 \text{ Ry}$.

В атомній системі одиниць рівняння (2.43) матиме вигляд:

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + 2 \left[E + \frac{Z}{r} \right] R(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) = 0. \quad (2.44)$$

Розв'язок цього рівняння спрощується, якщо ввести *нові змінні* :

$$n = \frac{Z}{\sqrt{-2E}}; \quad \rho = \frac{2Z}{n} r, \quad (2.45)$$

тоді

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2}; \quad r = \frac{n}{2Z} \rho. \quad (2.46)$$

Перейдемо від похідних за змінною r до похідних за змінною ρ :

$$\frac{d}{dr} = \frac{d}{d\rho} \cdot \frac{d\rho}{dr} = \frac{2Z}{n} \cdot \frac{d}{d\rho};$$

$$\frac{d^2}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left(\frac{d}{d\rho} \frac{d\rho}{dr} \right) = \left(\frac{d}{d\rho} \cdot \frac{d\rho}{dr} \right) \left(\frac{d}{d\rho} \frac{d\rho}{dr} \right) = \left(\frac{d\rho}{dr} \right)^2 \frac{d^2}{d\rho^2} = \frac{4Z^2}{n^2} \frac{d^2}{d\rho^2}. \quad (2.47)$$

Рівняння (2.44) в нових змінних має вигляд

$$\frac{4Z^2}{n^2} \cdot \frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + \frac{8Z^2}{n^2 \rho} \cdot \frac{dR(\rho)}{d\rho} - \frac{Z^2}{n^2} R(\rho) + \frac{4Z^2}{n\rho} R(\rho) - \frac{l(l+1)4Z^2}{n^2 \rho^2} R(\rho) = 0. \quad (2.48)$$

Помножимо рівняння (2.48) на $n^2/4Z^2$ і отримаємо

$$\frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \cdot \frac{dR(\rho)}{d\rho} - \frac{1}{4} R(\rho) + \frac{n}{\rho} R(\rho) - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R(\rho) = 0,$$

$$\frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \cdot \frac{dR(\rho)}{d\rho} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R(\rho) = 0. \quad (2.49)$$

Для розв'язку рівняння (2.49) необхідно вибрати функцію $R(\rho)$ у такому вигляді, який би забезпечував її кінцевість на малих та великих відстанях. Випадок малих відстаней $r \rightarrow 0$ вже розглянуто і для $R(\rho)$ знайдено асимптотичний вигляд (2.30). Тепер визначимо, якою повинна бути функція $R(\rho)$, аби виконувалася умова кінцевості і при $r \rightarrow \infty$. Очевидно, за такої умови у квадратних дужках рівняння (2.49) залишиться лише перший доданок і рівняння матиме вигляд

$$\frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} - \frac{1}{4} R(\rho) = 0. \quad (2.50)$$

Легко пересвідчитися, що коренями рівняння будуть $R_{1,2}(\rho) = \exp(\pm \rho/2)$. Умова кінцевості хвильової функції вимагає, щоб $R(\rho) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$. Цій умові задовольняє тільки другий корінь

$$R(\rho) = \exp(-\rho/2). \quad (2.51)$$

Знаючи вигляд функцій, які забезпечують кінцевість хвильової функції при $\rho \rightarrow 0$ та $\rho \rightarrow \infty$, будемо шукати розв'язок рівняння (2.49) у вигляді

$$R(\rho) = \rho^l \exp(-\rho/2) W(\rho), \quad (2.52)$$

де $W(\rho)$ - деяка, поки що невідома, функція. Знайдемо похідні $R'(\rho)$ та $R''(\rho)$:

$$R'(\rho) = \rho^l \exp(-\rho/2) \cdot \left(\frac{l W}{\rho} - \frac{W}{2} + W' \right), \quad (2.53)$$

$$R''(\rho) = \rho^l \exp(-\rho/2) \cdot \left(-\frac{l W}{\rho^2} + \frac{2l W'}{\rho} - W' - \frac{l W}{\rho} + \frac{l^2}{\rho^2} + \frac{W}{4} + W'' \right). \quad (2.54)$$

Підставимо вирази для похідних $R'(\rho)$ та $R''(\rho)$ у рівняння (2.49), помноживши його на ρ . Будемо мати:

$$\begin{aligned} \rho^l \exp(-\rho/2) \cdot \left(-\frac{l W}{\rho} + 2l W' - \rho W' - l W + \frac{l^2 W}{\rho} + \frac{\rho W}{4} + \rho W'' + \right. \\ \left. + \frac{2l W}{\rho} - W + 2W' - \frac{\rho W}{4} + n W - \frac{l(l+1) W}{\rho} \right) = 0. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Після скорочень та зведення подібних доданків отримаємо рівняння для визначення функції $W(\rho)$:

$$\rho W''(\rho) + (2l + 2 - \rho) W'(\rho) + (n - l - 1) W(\rho) = 0. \quad (2.56)$$

Функцію $W(\rho)$ зручно шукати у вигляді ступеневого ряду

$$W(\rho) = \sum_{k=0} a_k \rho^k. \quad (2.57)$$

У цьому випадку розв'язок рівняння (2.56) зводиться до пошуку виразу, який би визначав рекурентне співвідношення між коефіцієнтами a_k та a_{k+1} . Похідні $W'(\rho)$ та $W''(\rho)$ від функції (2.57) дорівнюють

$$W' = \sum_k a_k k \rho^{k-1}; \quad W'' = \sum_k a_k k(k-1) \rho^{k-2}. \quad (2.58)$$

Підставляючи вирази (2.57) та (2.58) у рівняння (2.56), отримаємо

$$\begin{aligned} \sum_k a_k k(k-1) \rho^{k-1} + \sum_k a_k k(2l+2) \rho^{k-1} - \sum_k a_k k \rho^k + \sum_k a_k (n-l-1) \rho^k &= 0 \\ \sum_k a_k k(k-1+2l+2) \rho^{k-1} + \sum_k a_k (n-l-1-k) \rho^k &= 0 \\ \sum_k a_k k(k-1+2l+2) \rho^{k-1} &= -\sum_k a_k (n-l-1-k) \rho^k. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Для рівності лівої і правої частин рівняння (2.59) необхідно, щоб коефіцієнти при однакових ступенях ρ^k були рівними. Очевидно, додток у лівій частині, який відповідає ступеню ρ^k , має записуватися з коефіцієнтом $a_{k+1}(k+1)(k+1-1+2l+2) = a_{k+1}(k+1)(k+2l+2)$. Тоді для кожного значення k повинна виконуватися умова

$$a_{k+1}(k+1)(k+2l+2) = -a_k(n-l-1-k), \quad (2.60)$$

звідки

$$a_{k+1} = -a_k \frac{n-l-1-k}{(k+1)(k+2l+2)}. \quad (2.61)$$

Отже, функція $W(\rho)$ може бути представлена у вигляді *поліному ступеня k з коефіцієнтами a_k* , які визначаються рекурентним рівнянням (2.61). Такі поліноми з точністю до сталого множника в рівнянні (2.61) відповідають *узагальненим поліномам Лагерра*.

Виникає питання, скільки доданків має містити ряд (2.57)? Виявляється, що для забезпечення кінцевості хвильової функції при $\rho \rightarrow \infty$ необхідно, щоб ряд (2.57) з коефіцієнтами (2.61) був *обмеженим*. Тобто, повинен існувати такий індекс підсумовування k_m , що a_{k_m} ще не дорівнює нулю, тоді вже як $a_{k_m+1} = 0$. Це буде виконуватися, якщо в рівнянні (2.61) при $k = k_m$ чисельник дробу дорівнює нулю:

$$n-l-1-k_m = 0. \quad (2.62)$$

Звідси випливає важливий висновок: оскільки k_m (індекс підсумовування) та l — цілі числа, то і величина n також є **цілим**

числом, яке, згідно з (2.62), завжди **додатне**. Воно отримало назву **головного квантового числа**.

Як видно з рівняння (2.62), при $k_m = 0$ головне квантове число $n = l + 1$. Якщо $k_m \neq 0$, то $n > l + 1$. Об'єднуючи ці умови, маємо $n \geq l + 1$. Оскільки мінімально можливе значення орбітального квантового числа $l = 0$ (s -стани), то *найменше значення*, якого може набувати головне квантове число, є *одиниця*.

При визначення квантового стану електрона у кулонівському полі *спершу задається головне квантове число*, яке може приймати *нескінченний ряд значень*

$$n = 1, 2, 3, \dots \infty. \quad (2.63)$$

Умова $n \geq l + 1$ означає, що при заданому n для числа l можливі значення $l \leq n - 1$, тобто

$$l = 0, 1, 2, \dots n - 1. \quad (2.64)$$

Повертаючись до рівнянь (2.45), за яким вводилася змінна n , можна зробити висновок, що **енергія електрона у кулонівському полі визначається тільки головним квантовим числом**. В атомній системі одиниць енергія

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2},$$

а у системі СІ:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} E_0 = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (2.65)$$

Як видно, енергія *дискретних станів* з різними значеннями головного квантового числа *від'ємна*. Електрону з від'ємною енергією завжди відповідають *зв'язані стани*. Якщо n зростає, то за модулем енергія зв'язку зменшується, так що $E_n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$.

За умови, що повна енергія електрона *додатна* $E = K + U > 0$ ($K > |U|$), спектр енергії стає *неперервним*, тобто енергія може приймати усі можливі значення у діапазоні $E = 0 \div \infty$. Тепер певній енергії E відповідає *нескінченна кількість станів* з заданим орбітальним числом l . В свою чергу, орбітальне квантове число

приймає дискретні значення $l = 0, 1, 2, \dots, \infty$. Таким чином, спектр енергії електрона у випадку $E > 0$ *нескінченно вироджений*.

Цікава особливість розв'язку (2.65) полягає у тому, що енергія електрона не залежить від орбітального квантового числа l . Цей ефект отримав назву "випадкового виродження", природа якого зумовлена додатковою симетрією гамільтоніану частинки у кулонівському полі. Для центрально-симетричного поля гамільтоніан має сферичну симетрію, тобто не змінюється при застосуванні операцій обертання навколо взаємно перпендикулярних осей, що відповідають кутам θ та φ . Це дозволяє розділяти змінні у хвильовій функції на радіальні і кутові (2.12). У випадку кулонівського поля гамільтоніан має *додаткову симетрію*, яка дозволяє розділяти змінні не тільки у сферичній, але й у параболічній системі координат (змінні якої ξ , η та μ зв'язані з координатами прямокутної декартової системи координат за допомогою співвідношень $x = \sqrt{\xi\eta} \cos\mu$, $y = \sqrt{\xi\eta} \sin\mu$, $z = (\xi - \eta)/2$).

При переході від кулонівського поля $U_c(r) = -A \frac{Z}{r}$ до будь-якого іншого центрально-симетричного поля $U(r)$ випадкове виродження знімається і енергія стає залежною від головного та орбітального квантових чисел $E = E_{nl}$.

Повертаючись до задачі про рух частинки у кулонівському полі, можемо зазначити наступне. В цьому випадку кожному значенню енергії E_n відповідають стани з квантовими числами $l = 0, 1, \dots, n-1$ (всього n станів). У свою чергу, кожному стану з певним l відповідає $(2l+1)$ станів з різними значеннями магнітного квантового числа m_l . Таким чином, рівень енергії електрона E_n у кулонівському полі *подвійно вироджений* – з кратністю n за квантовими числами l та з кратністю $(2l+1)$ за квантовими числами m_l . Знайдемо, скільки одноелектронних квантових станів відповідає кожному головному квантовому числу n . Для цього обчислемо суму доданків $(2l+1)$ при зміні l від 0 до $(n-1)$:

$$N_s = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \frac{1 + 2(n-1) + 1}{2} n = n^2. \quad (2.66)$$

З врахуванням двох можливих значень проекції власного механічного моменту електрона (спіну) на вибрану вісь величину N_s треба подвоїти: $N_s = 2n^2$.

Електронною оболонкою називають сукупність *одноелектронних станів з певним значенням головного квантового числа n* . Електронні оболонки прийнято позначати великими латинськими літерами K, L, M, N, O, P . Можлива кількість станів у кожній оболонці приведена у таблиці:

Таблиця. Кількість станів у атомній оболонці						
Позначення оболонки	K	L	M	N	O	P
Головне квантове число (n)	1	2	3	4	5	6
Можлива кількість станів (N_S)	2	8	18	32	50	72

Електронною підоболонкою називають сукупність *одноелектронних станів з певними значеннями квантових чисел n та l* . Очевидно, з урахуванням проекцій спіну кожна підоболонка містить $2(2l+1)$ еквівалентних станів. Для K -оболонки, яка містить два s -стани, підоболонки не виділяють. L -оболонка містить дві підоболонки: $2s$ (2 стани) та $2p$ (6 станів). В подальшому кількість станів будемо вказувати як верхній індекс справа від символу підоболонки. Тоді M -оболонка містить три підоболонки: $3s^2, 3p^6, 3d^{10}$; N -оболонка містить чотири підоболонки: $4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}$ тощо.

Розглянемо радіальну частину хвильової функції електрона у кулонівському полі. Перш за все зазначимо, що у поліномах (2.57) коефіцієнти a_k визначаються квантовими числами n та l . Тому $W(\rho) \equiv W_{nl}(\rho)$, а, відтак, $R(\rho) \equiv R_{nl}(\rho)$. У функції (2.52) перейдемо від змінної ρ до r :

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{n} r \right)^l \exp\left(-\frac{Z}{n} r \right) \sum_{k=0}^l a_k \left(\frac{2Z}{n} r \right)^k. \quad (2.67)$$

Сталий множник a_0 , який з'являється у (2.67) при обчисленні поліному, визначається з умови нормування радіальної частини хвильової функції (2.34).

Підсумовуючи, можна записати повну хвильову функцію електрона у кулонівському полі

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (2.68)$$

де радіальна функція $R_{nl}(r)$ задається виразом (2.67), а кутова $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ - (1.99). Зауважимо, що залежність радіальної функції $R_{nl}(r)$ від квантових чисел n та l характерна не тільки для кулонівського, але й для будь-якого центрально-симетричного поля.

Таким чином, повна хвильова функція електрона у центрально-симетричному полі визначається трійкою квантових чисел n, l, m_l . Часто функцію (2.68) називають "атомною орбіталлю". Отже, **атомна орбіталь** – це хвильова функція одноелектронного стану у центрально-симетричному полі, яка визначається трійкою одноелектронних квантових чисел n, l, m_l .

2.5. Основний стан воднеподібного іона

Розглянемо стан воднеподібного іона, який відповідає мінімальному значенню головного квантового числа $n = 1$ (основний стан). Згідно з (2.64), єдине можливе значення орбітального квантового числа для основного стану $l = 0$. Тоді $k = n - 1 - l = 0$ і поліном (2.57) обмежується єдиним доданком a_0 . Отже, використовуючи вирази (2.52) та (2.45) можемо записати:

$$R_{10}(r) = a_0 \exp(-Zr). \quad (2.69)$$

Застосуємо умову нормування:

$$\int_0^{\infty} R_{10}(r)^2 r^2 dr = 1, \quad (2.70)$$

яку, використавши (2.69), запишемо як

$$\int_0^{\infty} a_0^2 \exp(-2Zr) r^2 dr = 1. \quad (2.71)$$

Використавши метод інтегрування частинами, отримаємо

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} a_0^2 \exp(-2Zr) r^2 dr &= a_0^2 \left[-\frac{1}{2Z} r^2 e^{-2Zr} \Big|_0^{\infty} + \frac{2}{2Z} \int_0^{\infty} e^{-2Zr} r dr \right] = \\ &= \frac{a_0^2}{Z} \cdot \frac{1}{2Z} \left[-r e^{-2Zr} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-2Zr} dr \right] = \frac{a_0^2}{2Z^2} \int_0^{\infty} e^{-2Zr} dr = \frac{a_0^2}{4Z^3} = 1. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Звідки $a_0 = \sqrt{4Z^3} = 2Z^{3/2}$. Враховуючи, що $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, остаточно запишемо вираз для атомної орбіталі $\psi_{100}(r)$:

$$\psi_{100}(r) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \exp(-Zr). \quad (2.73)$$

Відшукування інших атомних орбіталей виконується аналогічним чином. У Додатку наведено вирази для ряду атомних орбіталей воднеподібного іона, які можуть бути корисними при розв'язку задач.

2.6. Кутовий та радіальний розподіл електронної густини у кулонівському полі

Функцію розподілу електронної густини визначають як добуток заряду електрона на густину імовірності $e |\psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)|^2$. Отже, для визначення цієї величини у випадку руху електрона в кулонівському полі достатньо проаналізувати густини імовірностей ω_Ω (2.37) та ω_r (2.39).

1) Густина імовірності ω_Ω визначає імовірність перебування електрона в *одиночному* тілесному куті i , згідно з (2.37), $\omega_\Omega = |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2$. Виділимо у сферичній функції $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ експоненту $\exp(im_l\varphi)$, а решту членів позначимо як $f(\theta)$. Тоді $Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = f(\theta)\exp(im_l\varphi)$. Знайдемо густину імовірності ω_Ω

$$\begin{aligned} \omega_\Omega &= |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 = Y_{lm_l}(\theta, \varphi) Y_{lm_l}^*(\theta, \varphi) = \\ &= f(\theta)^2 \exp(im_l\varphi) \exp(-im_l\varphi) = f(\theta)^2. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Отриманий результат показує, що густина імовірності ω_Ω *не залежить від азимутального кута φ* , тобто при заданому полярному куті θ вона *буде сталою для усіх напрямків у діапазоні кутів $\varphi = (0 \div 2\pi)$* . Відкладемо від полярної вісі відрізок довжиною $f(\theta)^2$ під кутом θ . При зміні полярного кута в інтервалі $\theta = (0 \div \pi)$ в площині деякого вибраного меридіану вільний кінець такого відрізка буде описувати криву, яку називають **полярною діаграмою**. Зважаючи на відсутність залежності ω_Ω від кута φ , полярна діаграма матиме однаковий вигляд в

площинах різних меридіанів сферичної системи координат. Для наглядного відображення цього факту проведемо обертання площини з полярною діаграмою навколо полярної вісі та отримаємо деяку фігуру обертання – див. рис. 10.

Конкретизуємо вигляд таких фігур для ряду сферичних функцій. Зокрема, згадаємо, що сферичні функції для $l = 0, 1, 2$ задаються виразами (1.107). Тоді:

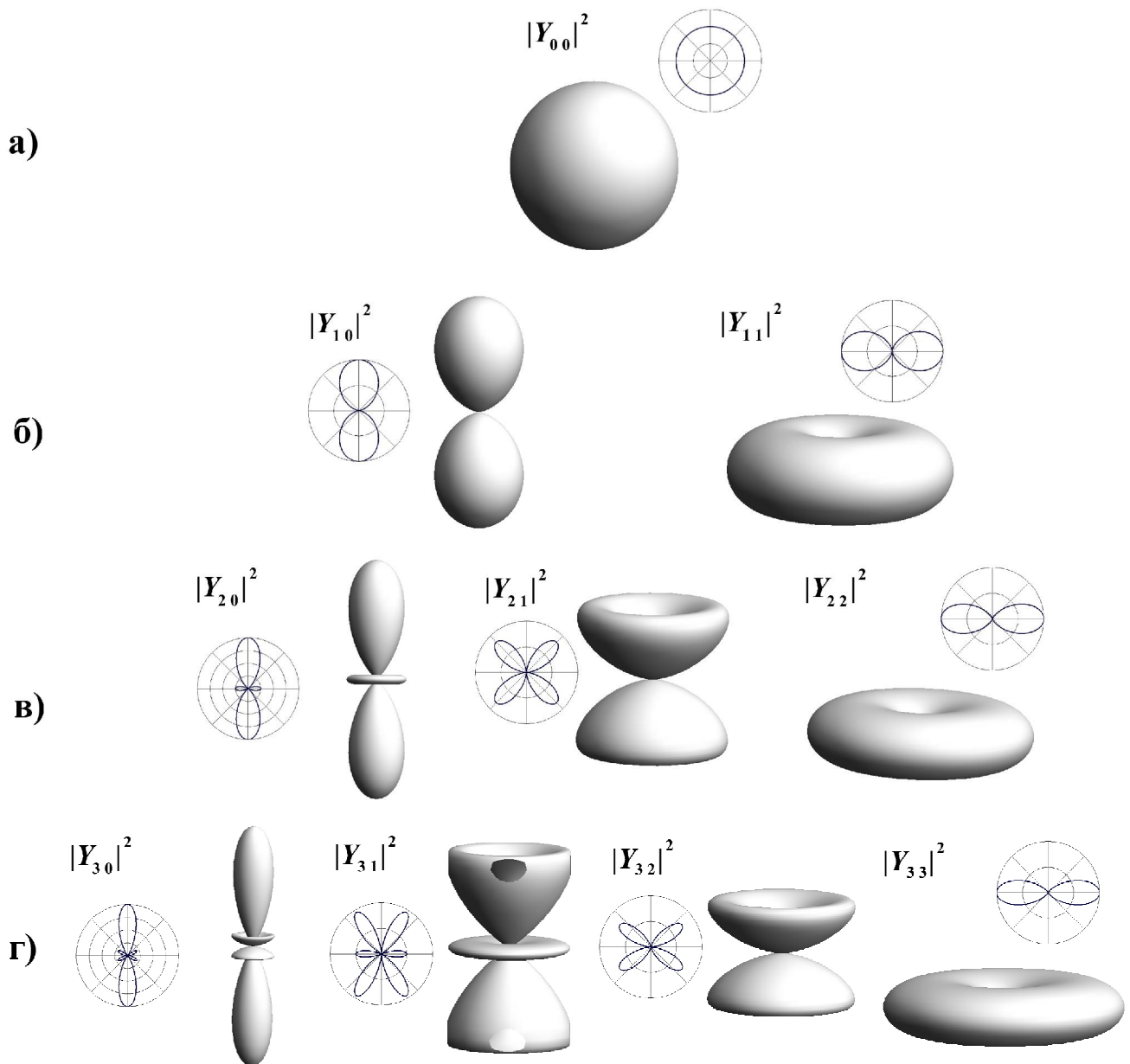


Рис. 10. Полярні діаграми та фігури обертання для деяких сферичних функцій

а) $l = 0, m_l = 0$. У цьому випадку $Y_{00}^2 = \frac{1}{4\pi}$, полярна діаграма $Y_{00}^2(\theta)$ є колом, а відповідна фігура обертання – сферою (рис. 10а);

б) $l = 1, m_l = 0, \pm 1$. Густини імовірностей для таких сферичних функцій дорівнюють

$$Y_{10}^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta; \quad Y_{1,+1}^2 = Y_{1,-1}^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta; \quad (2.75)$$

фігури обертання для полярних діаграм $Y_{10}^2(\theta)$ та $Y_{1,+1}^2(\theta)$ наведено на рис. 10б.

в) $l = 1, m_l = 0, \pm 1$. Для таких квантових чисел маємо

$$Y_{20}^2 = \frac{5}{16\pi} (3 \cos^2 \theta - 1)^2; \quad Y_{2,\pm 1}^2 = \frac{15}{8\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \theta; \quad (2.76)$$

$$Y_{2,\pm 2}^2 = \frac{15}{32\pi} \sin^4 \theta.$$

Відповідні фігури обертання для полярних діаграм $Y_{20}^2, Y_{2,\pm 1}^2, Y_{2,\pm 2}^2$ мають вигляд, представлений на рис. 10в. На рис. 10г також наведено полярні діаграми та відповідні фігури обертання для $l = 3$.

2) Густина імовірності ω_r визначає імовірність знаходження електрона у сферичному прошарку одиничної товщини i , відповідно до (2.39), дорівнює $\omega_r = |R(r)|^2 r^2$. На рис. 11 представлено графіки залежностей $\omega_r(r)$ (суцільні лінії) та $|R(r)|^2$ (штрихові) для $1s - 6s, 2p - 6p, 3d - 6d, 4f - 6f$ станів у кулонівському полі. Аналіз наведених залежностей показує:

а) залежність $\omega_r(r)$ має вузлові точки, в яких $\omega_r(r) = 0$. Кількість вузлів визначається співвідношенням $N_k = n - l - 1$;

б) при заданому n у ряду квантових станів $s - p - d - f$ положення головного максимуму залежності $\omega_r(r)$ характеризується найменшою відстанню до ядра для f -станів, дещо більшою – для d -станів, ще більшою – для p - та s -станів. Отже, при даному n електрони, які перебувають у d - , і особливо, f -станах, в середньому знаходяться ближче до ядра, ніж електрони у p - та s -станах. Ця властивість d - та

f -станів істотно впливає на порядок заповнення одноелектронних підболонок атомів елементів періодичної таблиці Д.І. Менделєєва.

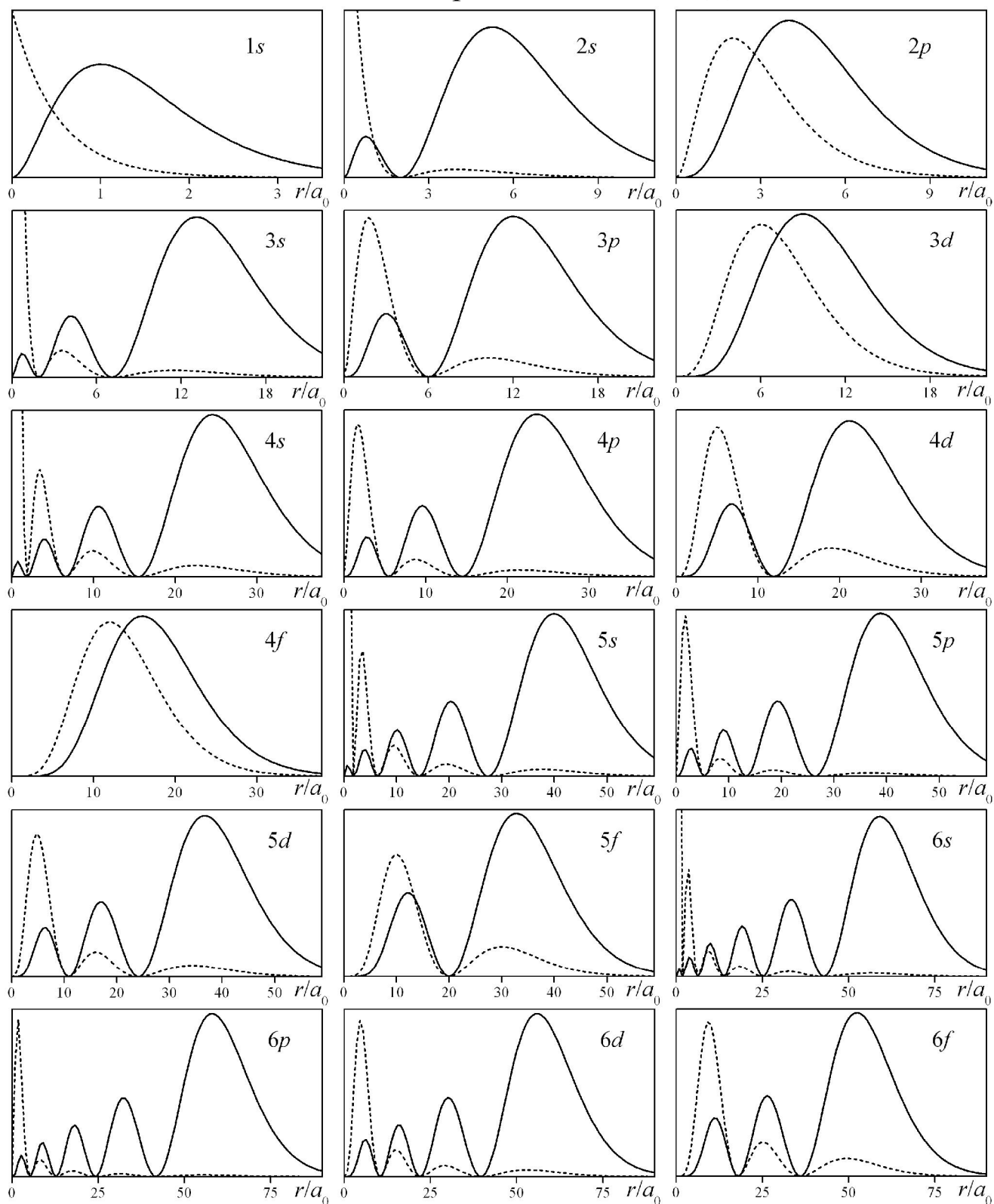


Рис. 11. Залежності густини імовірності $\omega_r(r)$ та $|R(r)|^2$ від відстані до ядра для $1s$ - $6s$, $2p$ - $6p$, $3d$ - $6d$ та $4f$ - $6f$ одноелектронних станів

2.7. Представлення кутових залежностей орбіталей у прямокутній декартовій системі координат

У попередньому параграфі було показано, що кутовий розподіл електронної густини не залежить від азимутального кута φ , тобто є симетричним відносно обертання навколо полярної вісі. Це цілком справедливо для вільного атома. Однак, при утворенні хімічного зв'язку відбувається збурення атома за рахунок міжатомної взаємодії і вказана вище симетрія порушується. Для визначення можливих кутових розподілів, які утворюються в результаті збурення, знайдемо можливі *лінійні комбінації* сферичних функцій $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$. (Оскільки сферичні функції ортонормовані і утворюють повну систему функцій, будь який кутовий розподіл можна описати саме їх лінійними комбінаціями – див. *принцип суперпозиції*.) Лінійні комбінації сферичних функцій зручно записувати у *прямокутній декартовій системі координат*. Скористаємося рис. 5. Очевидно, що

$$\sin \theta = \frac{r_{xy}}{r}; \quad \cos \theta = \frac{z}{r}; \quad \sin \varphi = \frac{y}{r_{xy}}; \quad \cos \varphi = \frac{x}{r_{xy}}; \quad (2.77)$$

Знайдемо лінійну комбінацію

$$\begin{aligned} Y_{p_x} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,-1} - Y_{1,+1}) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot [\exp(-i\varphi) + \exp(i\varphi)] \sin \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \varphi \cdot \sin \theta. \end{aligned} \quad (2.78)$$

В останньому виразі враховано, що $\cos \varphi = \frac{1}{2}[\exp(-i\varphi) + \exp(i\varphi)]$.

Використовуючи (2.77), отримуємо

$$Y_{p_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \varphi \sin \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r_{xy}} \frac{r_{xy}}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}. \quad (2.79)$$

Побудуємо аналог полярної діаграми, відкладаючи у площині XOZ відрізок, довжина якого дорівнює відношенню x/r . Очевидно, це буде крива з максимумом, яка перетинає вісь OX у двох точка: $x = 0$ та $x = r$. Така ж крива буде відповідати і від'ємним значенням координати x (рис. 12).

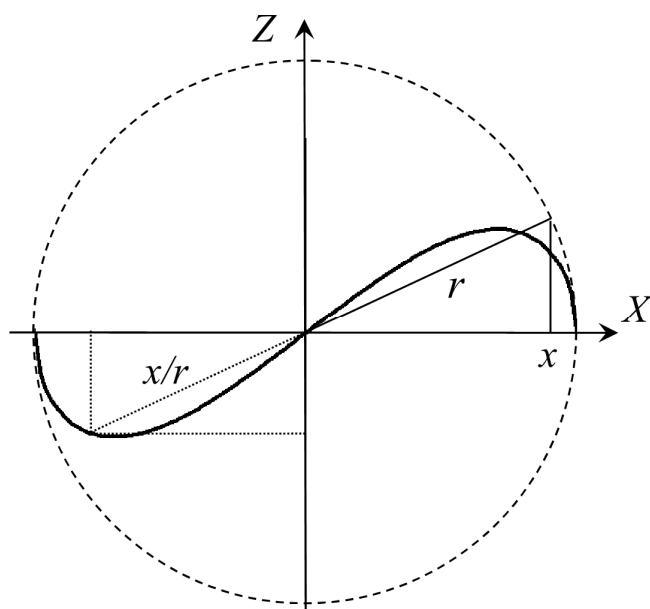


Рис. 12. Побудова кутової функції Y_{p_x} та відповідної фігури обертання

Оскільки відношення x/r не залежить від координат y та z , то площину в якій розташована така діаграма, можна обертати навколо вісі OX . Так утворюється добре відома гантелеподібна фігура, витягнута вздовж вісі OX (рис. 13), яку часто помилково ототожнюють з фігурою обертання, що відповідає полярній діаграмі $Y_{1,+1}^2(\theta)$.

Аналогічним чином знайдемо лінійну комбінацію Y_{p_y} :

$$Y_{p_y} = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_{1,-1} + Y_{1,+1}] = \frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot [\exp(-i\varphi) - \exp(i\varphi)] \sin \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \varphi \cdot \sin \theta$$

$$Y_{p_y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r_{xy}} \frac{r_{xy}}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}. \quad (2.80)$$

При отриманні цього виразу враховано, що $\sin \varphi = \frac{1}{2i} [\exp(i\varphi) - \exp(-i\varphi)]$. Кутовій функції Y_{p_y} відповідає гантелеподібна фігура, витягнута вздовж вісі OY (рис. 13).

Нарешті, сферичну функцію $Y_{10}(\theta)$ у прямокутній системі координат можна представити у вигляді

$$Y_{10} \equiv Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}. \quad (2.81)$$

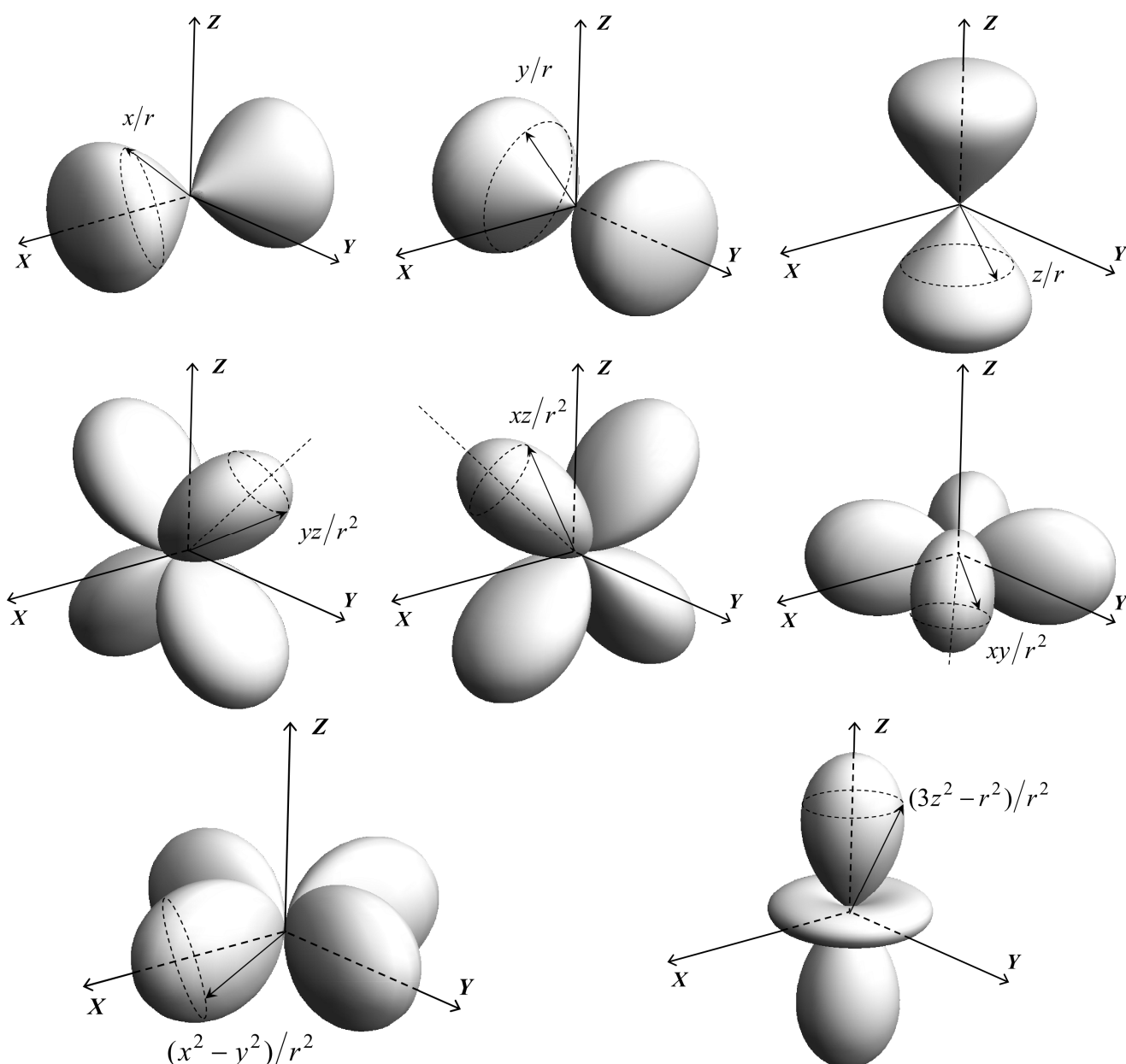


Рис. 13. Фігури обертання, що відповідають p - та d -орбіталям

Як і у попередніх випадках, фігура обертання діаграми z/r також утворює "гантельку", але витягнуту вздовж вісі OZ . Відзначимо, що у даному випадку при всій схожості фігури обертання $Y_{10}^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$ у сферичній системі координат та фігури обертання z/r у декартовій системі координат вони, все ж таки, різні: у першому випадку утворена поверхня відповідає залежності $\cos^2 \theta$, а у другому – $\cos \theta$. Однак як Y_{10} , так і Y_{pz} відповідають $m_l = 0$.

Далі врахуємо радіальну частину хвильової функції і запишемо отримані орбіталі у вигляді:

$$\psi_{n1}(x, y, z, r) \equiv \psi_{p_x, p_y, p_z}(x, y, z, r) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \begin{cases} x/r, \\ y/r, \\ z/r. \end{cases} \quad (2.82)$$

Необхідно підкреслити, що кутові функції Y_{p_x} та Y_{p_y} утворено як лінійні комбінації двох сферичних функцій: $Y_{1,-1}$ ($m_l = -1$) та $Y_{1,+1}$ ($m_l = +1$), тому для них *магнітне квантове m_l число є невизначеним*. Отже, немає ніякого сенсу представляти орбіталі ψ_{p_x} та ψ_{p_y} як такі, що відповідають $m_l = +1$ чи $m_l = -1$.

Виконавши аналогічні перетворення, отримаємо для d -станів систему орбіталей:

$$\psi_{n2}(x, y, z, r) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{n2}(r) \begin{cases} xy/r^2, \\ xz/r^2, \\ yz/r^2, \\ (x^2 - y^2)/2r^2, \\ (3z^2 - r^2)/(2r^2 \cdot 3^{1/2}). \end{cases} \quad (2.83)$$

Відповідні фігури обертання для d -орбіталей наведено на рис. 13. В цьому випадку *жодна з орбіталей* не має визначеного значення квантового числа m_l . Таким чином, орбіталі (2.82) та (2.83) характеризують збурений стан атома при його взаємодії з атомами оточення і, строго кажучи, не можуть називатися атомними орбіталями (які, за визначенням, задаються трійкою квантових чисел n, l, m_l).

Представлення хвильових функцій у вигляді p - та d - орбіталей (2.82) та (2.83) широко використовується у хімії та фізиці твердого тіла при квантово-механічному описі міжатомної взаємодії та утворенні просторово-локалізованих хімічних зв'язків.

Приклади розв'язку задач

Задача 1. Довести самоспряженість оператору \hat{p}_x .

Розв'язок. За визначенням, у одномірному випадку оператор \hat{A} називається самоспряженим, якщо виконується умова

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \hat{A} \psi_2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \hat{A}^* \psi_1^* dx, \text{ де } \psi_1 \text{ та } \psi_2 - \text{довільні функції.}$$

Спробуємо довести такі співвідношення, використовуючи явний вигляд операторів, що розглядаються. А саме, враховуючи, що $\hat{p}_x = -i\hbar \partial/\partial x$, маємо:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \hat{p}_x \psi_2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* (-i\hbar \partial/\partial x) \psi_2 dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \left(\partial \psi_2 / \partial x \right) dx.$$

Беручи до уваги що $(\partial \psi / \partial x) dx = d\psi$ та застосувавши формулу інтегрування по частинах отримаємо

$$\begin{aligned} -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \left(\partial \psi_2 / \partial x \right) dx &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* d\psi_2 = \\ &= -i\hbar (\psi_1^* \psi_2) \Big|_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \left(\partial \psi_1^* / \partial x \right) dx. \end{aligned}$$

Так як на нескінченності хвильові функції прямують до нуля, то нульовим буде і перший доданок останньої суми. Якщо, згадати, що $\hat{p}_x^* = i\hbar \partial/\partial x$, то остаточно матимемо

$$i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \left(\partial \psi_1^* / \partial x \right) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 (i\hbar \partial/\partial x) \psi_1^* dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \hat{p}_x^* \psi_1^* dx.$$

Таким чином,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \hat{p}_x \psi_2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \hat{p}_x^* \psi_1^* dx,$$

Що і треба було довести.

Задача 2. Знайти наступні комутатори: а) $[\hat{L}_x, y]$; б) $[\hat{L}_y, \hat{p}_x]$.

Розв'язок. Побудуємо спочатку явний вигляд операторів компонент моменту імпульсу \hat{L}_x та \hat{L}_y . У класичній фізиці вектор моменту імпульсу \vec{L} задається співвідношенням $\vec{L} = [\vec{r}, \vec{p}]$, тобто компоненти вектора моменту імпульсу пов'язані з компонентами радіус-вектора та вектора імпульсу наступним чином:

$$L_x = y p_z - z p_y; \quad L_y = z p_x - x p_z.$$

Відповідно,

$$\hat{L}_x = y \hat{p}_z - z \hat{p}_y; \quad \hat{L}_y = z \hat{p}_x - x \hat{p}_z.$$

а) Таким чином

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, y] &= \hat{L}_x y - y \hat{L}_x = (y \hat{p}_z - z \hat{p}_y) y - y (y \hat{p}_z - z \hat{p}_y) = \\ &= y \hat{p}_z y - z \hat{p}_y y - y y \hat{p}_z + y z \hat{p}_y. \end{aligned}$$

Скористаємось комутативними співвідношеннями між операторами компонент радіус-вектора та вектора імпульсу, а саме

$$\begin{aligned} [\hat{p}_z, y] &= 0 \\ [\hat{p}_y, y] &= -i\hbar \end{aligned} \quad \text{тобто} \quad \begin{aligned} \hat{p}_z y &= y \hat{p}_z \\ \hat{p}_y y &= y \hat{p}_y - i\hbar \end{aligned},$$

тобто перший та другий доданок суми можна замінити наступним чином:

$$\begin{aligned} y \hat{p}_z y - z \hat{p}_y y - y y \hat{p}_z + y z \hat{p}_y &= y y \hat{p}_z - z (y \hat{p}_y - i\hbar) - y y \hat{p}_z + y z \hat{p}_y = \\ &= y y \hat{p}_z - z y \hat{p}_y + z i\hbar - y y \hat{p}_z + y z \hat{p}_y. \end{aligned}$$

Враховуючи, що $z y = y z$, остаточно отримуємо

$$[\hat{L}_x, y] = i\hbar z.$$

б)

$$[\hat{L}_y, \hat{p}_x] = \hat{L}_y \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{L}_y = \left(z \hat{p}_x - x \hat{p}_z \right) \hat{p}_x - \hat{p}_x \left(z \hat{p}_x - x \hat{p}_z \right) = \\ = z \hat{p}_x \hat{p}_x - x \hat{p}_z \hat{p}_x - \hat{p}_x z \hat{p}_x + \hat{p}_x x \hat{p}_z .$$

Так як

$$\begin{aligned} [\hat{p}_z, \hat{p}_x] &= 0 & \hat{p}_z \hat{p}_x &= \hat{p}_x \hat{p}_z \\ [\hat{p}_x, z] &= 0, & \text{тобто} & \hat{p}_x z = z \hat{p}_x, \\ [\hat{p}_x, x] &= -i\hbar & \hat{p}_x x &= x \hat{p}_x - i\hbar \end{aligned}$$

Тоді, підставляючи ці рівності у другий, третій та четвертий доданки відповідно, отримуємо

$$\begin{aligned} z \hat{p}_x \hat{p}_x - x \hat{p}_z \hat{p}_x - \hat{p}_x z \hat{p}_x + \hat{p}_x x \hat{p}_z &= z \hat{p}_x \hat{p}_x - x \hat{p}_x \hat{p}_z - z \hat{p}_x \hat{p}_x + \\ + \left(x \hat{p}_x - i\hbar \right) \hat{p}_z &= -x \hat{p}_x \hat{p}_z + x \hat{p}_x \hat{p}_z - i\hbar \hat{p}_z = -i\hbar \hat{p}_z, \end{aligned}$$

тобто

$$[\hat{L}_y, \hat{p}_x] = -i\hbar \hat{p}_z.$$

Задача 3. Знайти власне значення оператора $\hat{A} = -\frac{d^2}{dx^2}$, що належить власній функції $\psi_A = \sin 2x$.

Розв'язок. Нагадаємо, що у випадку, коли ψ_A та λ є, відповідно, власною функцією та власним значенням оператора \hat{A} , то має виконуватися рівність

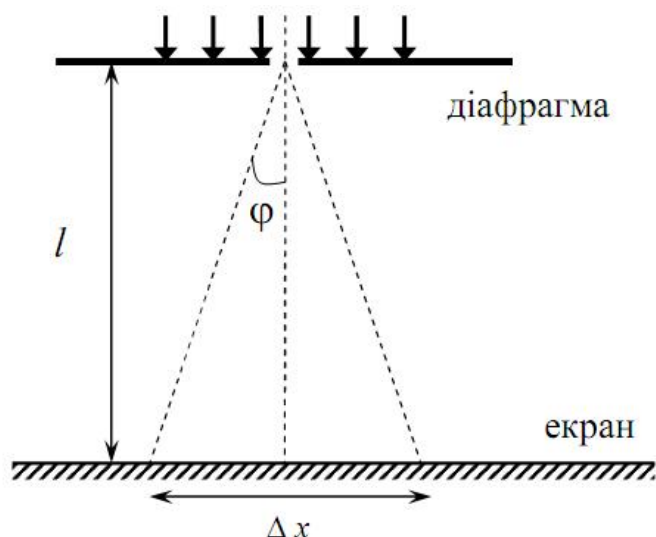
$$\hat{A} \psi_A = \lambda \psi_A. \quad (1)$$

Подіємо оператором \hat{A} на функцію ψ_A :

$$\hat{A} \psi_A = -\frac{d^2}{dx^2} \sin 2x = -\frac{d}{dx} (2 \cos 2x) = -2 (-2 \sin 2x) = 4 \sin 2x. \quad (2)$$

Порівнюючи формули (1) та (2) можемо зробити висновок, що шукане власне значення $\lambda = 4$.

Задача 4. Потік моноенергетичних електронів падає нормально на діафрагму з вузькою щілиною шириною $b = 2,0$ мкм. Знайти швидкість електронів, якщо на екрані, який знаходиться від щілини на відстані $l = 50$ см, ширина центрального дифракційного максимуму $\Delta x = 0,36$ мм.



Розв'язок. З курсу оптики відомо, що границі центрального дифракційного максимуму при дифракції Фраунгофера на одній щілині спостерігаються під кутом φ , для якого

$$\sin \varphi = \lambda / b, \quad (1)$$

де кут φ відраховується від нормалі до діафрагми, а λ - довжина хвилі падаючого опромінення. Так як в даному випадку $l \gg \Delta x$, то можна

записати

$$\sin \varphi \approx \operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta x}{2l}. \quad (2)$$

Для потоку електронів використовуючи співвідношення де Бройля можна записати

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}, \quad (3)$$

де p – імпульс електрону. У випадку, коли швидкість частинок набагато менша за швидкість світла

$$p = mV, \quad (4)$$

де m – маса електрону, V – його швидкість. Підставляючи вирази (2)-(4) у формулу (1) отримуємо

$$\frac{\Delta x}{2l} = \frac{2\pi\hbar}{bmV}, \quad (5)$$

звідки остаточно виражаємо

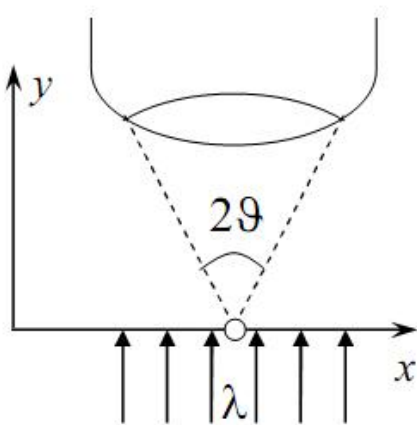
$$V = \frac{4 \pi \hbar l}{b m \Delta x}. \quad (6)$$

Враховуючи, що $\hbar = 1,06 \cdot 10^{-34}$ Дж с, $l = 0,5$ м, $b = 2 \cdot 10^{-6}$ м, $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг, $\Delta x = 3,6 \cdot 10^{-4}$ м, то обчислення, проведені згідно з формулою (6), дозволяють записати

$$V \approx 1 \cdot 10^6 \text{ м/с.}$$

Отримане значення свідчить на користь можливості використання виразу (4).

Задача 5. Переконайтесь, що вимірювання координати x частинки за допомогою мікроскопу (див. рисунок) призводить до такої невизначеності її імпульсу Δp_x , що $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$. Зважте, що роздільна здатність мікроскопу $d = \lambda / \sin \vartheta$, де λ - довжина хвилі світла, яке використовується.



Розв'язок. Для частинки невизначеність її координати, яка вимірюється за допомогою мікроскопу, визначається роздільною здатністю приладу, тобто

$$\Delta x = d = \frac{\lambda}{\sin \vartheta}. \quad (1)$$

Водночас, якщо для освітлення використовується світло з довжиною хвилі λ , то імпульс налітаючих фотонів має лише компоненту, спрямовану паралельно осі y ,

величина якої

$$p_{y,ph} = \frac{\hbar \omega}{c} = \frac{2 \pi \hbar}{\lambda}, \quad (2)$$

де $\hbar \omega$ - енергія фотону. Для того, щоб після розсіяння на частинці фотон потрапив у об'єктив мікроскопа, необхідно щоб напрям його імпульсу знаходився у конусі з кутом при вершині 2ϑ . Якщо припустити, що після розсіяння компонента імпульсу $p_{y,ph}$ не змінюється, то це означає, що

$$\frac{p_{x,ph}}{p_{y,ph}} < \operatorname{tg} \vartheta,$$

або

$$p_{x,ph} < \left(\frac{2\pi \hbar \operatorname{tg} \vartheta}{\lambda} \right). \quad (3)$$

Водночас, компонента $p_{x,ph}$ з'явилася у фотона в результаті взаємодії з частинкою, що означає зміну компоненти імпульсу частинки на таку ж величину. Так як невідомий точний напрямок поширення фотону, то можемо стверджувати, що невизначеність імпульсу частинки

$$\Delta p_x \approx \left(\frac{2\pi \hbar \operatorname{tg} \vartheta}{\lambda} \right) \approx \left(\frac{2\pi \hbar \sin \vartheta}{\lambda} \right). \quad (4)$$

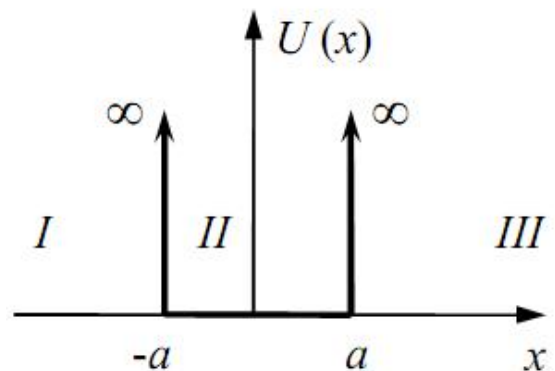
У виразі (4) враховано, що кут ϑ малий і тому $\operatorname{tg} \vartheta \approx \sin \vartheta$. Об'єднуючи вирази (1) та (4) отримуємо:

$$\Delta x \Delta p_x \approx \frac{\lambda}{\sin \vartheta} \frac{2\pi \hbar \sin \vartheta}{\lambda} = 2\pi \hbar > \hbar.$$

Задача 6. Знайти власні значення енергії та хвильову функцію частинки масою m , потенціальна енергія якої описується виразом

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x \leq -a; \\ 0, & -a < x < a; \\ \infty, & x \geq a. \end{cases}$$

(задача про частинку, яка знаходиться в нескінченно глибокій одновірній прямокутній потенціальній ямі шириною $2a$).



Розв'язок. Для знаходження хвильової функції ψ та власного значення енергії E частинки масою m , яка знаходиться у потенціальному полі $U(x)$, необхідно розв'язати рівняння Шрьодінгера, яке у стаціонарному одновірному випадку має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + U(x) \psi = E \psi. \quad (1)$$

Вигляд залежності потенціальної енергії від координати наведено на рисунку. Розіб'ємо весь простір на три області залежно від величини потенціальної енергії: область *I*, де $x \leq -a$, $U \rightarrow \infty$; область *II*, де $-a < x < a$, $U = 0$ та область *III*, де $x \geq a$, $U \rightarrow \infty$; та запишемо рівняння Шрьодінгера для кожної області окремо:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_I}{dx^2} + (E - U) \psi_I &= 0; \\ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2} + E \psi_{II} &= 0; \\ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{III}}{dx^2} + (E - U) \psi_{III} &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Так як хвильова функція та її перша та друга похідні мають бути обмеженими, а також обмеженим є значення повної енергії частинки, то єдиноможливим розв'язком рівняння Шрьодінгера за межами інтервалу $-a < x < a$ (в *I* та *III* областях) є нульове значення хвильової функції у цих точках простору, тобто

$$\psi_I = 0; \quad \psi_{III} = 0. \quad (3)$$

Якщо поглянути на цю ситуацію з іншої точки зору, то відповідно до класичних уявлень, частинка з кінцевим значенням повної енергії не може перебувати в області простору, де її потенційна енергія прямує до нескінченності. У квантовій механіці це твердження замінюється вимогою перетворення у нуль густини ймовірності $\rho = |\psi(x)|^2 = \psi(x) \psi^*(x)$ (а отже і самої функції $\psi(x)$) в тих точках, де $U(x) \rightarrow \infty$.

Рівняння Шрьодінгера для хвильової функції у області *II* перепишемо у вигляді

$$\frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2} + k^2 \psi_{II} = 0, \quad (4)$$

де для скорочення введено позначення $k^2 = 2mE/\hbar^2$. Рівняння (4) не лінійне однорідне диференційне рівняння, його загальний розв'язок має вигляд

$$\psi_{II}(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx). \quad (5)$$

де A та B – константи. Так як хвильова функція має бути неперервною, то необхідно, щоб в точках $x = \pm a$ значення функцій з сусідніх областей були однакові, тобто

$$\begin{cases} \psi_{II}(x = -a) = \psi_I(x = -a); \\ \psi_{II}(x = a) = \psi_{III}(x = a). \end{cases} \quad (6)$$

Використовуючи отримані розв'язки (3) та (5), система рівнянь (6) може бути переписана у вигляді

$$\begin{cases} A \cos(ka) - B \sin(ka) = 0; \\ A \cos(ka) + B \sin(ka) = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Очевидно, що система (7) має розв'язок лише в тому випадку, коли хоча б один з коефіцієнтів (A або B) дорівнює нулеві. Звичайно, з математичної точки зору цілком прийнятним є і варіант коли одночасно і $A = 0$, і $B = 0$. Але в цьому випадку, як видно з рівнянь (3) та (5), $\psi = 0$ при будь-яких значеннях x , тобто ймовірність знайти частинку є нульовою у всіх точках простору, а це є неприйнятним з фізичної точки зору. Таким чином, розв'язки розбиваються на два класи.

1. $B = 0$, $A \neq 0$, $\psi_{II}(x) = A \cos(kx)$, причому в цьому випадку

$$\cos(ka) = 0,$$

а отже

$$k = \frac{\pi}{2a} n, \text{ де } n = 1, 3, 5 \dots \text{ (непарне ціле число).}$$

2. $A = 0$, $B \neq 0$, $\psi_{II}(x) = B \sin(kx)$, причому в цьому випадку

$$\sin(ka) = 0,$$

а отже

$$k = \frac{\pi}{2a} n, \text{ де } n = 2, 4, 6 \dots \text{ (парне ціле число).}$$

В останньому випадку до ряду парних чисел не включено 0, бо тоді $\psi_{II} \equiv 0$, а такий розв'язок, як зазначалося вище, не має фізичного змісту.

Узагальнюючи отримані на даний момент результати, запишемо

$$\psi(x) = \begin{cases} 0, & x \leq -a; \\ A \cos\left(\frac{\pi n}{2a} x\right), & n = 1, 3, 5 \dots \\ B \sin\left(\frac{\pi n}{2a} x\right), & n = 2, 4, 6 \dots \\ 0, & x \geq a. \end{cases} \quad -a < x < a; \quad (8)$$

Крім того,

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \left(\frac{\pi}{2a} n\right)^2, \quad n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots,$$

що дає змогу визначити можливі значення енергії

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{8ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots \quad (9)$$

Тобто енергетичний спектр частинки у даному випадку дискретний, величина повної енергії частинки залежить від квантового числа n . Для знаходження коефіцієнтів A та B скористаємось умовою нормування хвильової функції, яка у одномірному випадку має вигляд

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1. \quad (10)$$

Розглянемо для визначеності випадок, коли $n = 1$. Тоді

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx &= \int_{-\infty}^{-a} |\psi_I|^2 dx + \int_{-a}^a |\psi_{II}|^2 dx + \int_a^{\infty} |\psi_{III}|^2 dx = \int_{-a}^a |\psi_{II}|^2 dx = \\ &= \int_{-a}^a A^2 \cos^2\left(\frac{\pi}{2a} x\right) dx = \int_{-a}^a A^2 \left[\frac{\cos(\pi x/a) + 1}{2} \right] dx = A^2 a = 1. \end{aligned}$$

Тобто, $A = 1/\sqrt{a}$. Цілком аналогічно можна отримати, що $B = 1/\sqrt{a}$. Таким чином, остаточний вигляд шуканої хвильової функції наступний

$$\psi(x) = \begin{cases} 0, & x \leq -a; \\ \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{\pi n}{2a} x\right), & n = 1, 3, 5 \dots \\ \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{\pi n}{2a} x\right), & n = 2, 4, 6 \dots \\ 0, & x \geq a. \end{cases} \quad -a < x < a; \quad (11)$$

Для прикладу розглянемо декілька хвильових функцій, які описують можливі стани частинки у заданому потенціальному полі і відповідають початковим значенням квантового числа n .

$n = 1$. Користуючись виразами (11) та (9) можемо сказати, що даний стан частинки описується хвильовою функцією

$$\psi_1(x) = \begin{cases} 0, & |x| \geq a; \\ \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right), & |x| < a, \end{cases}$$

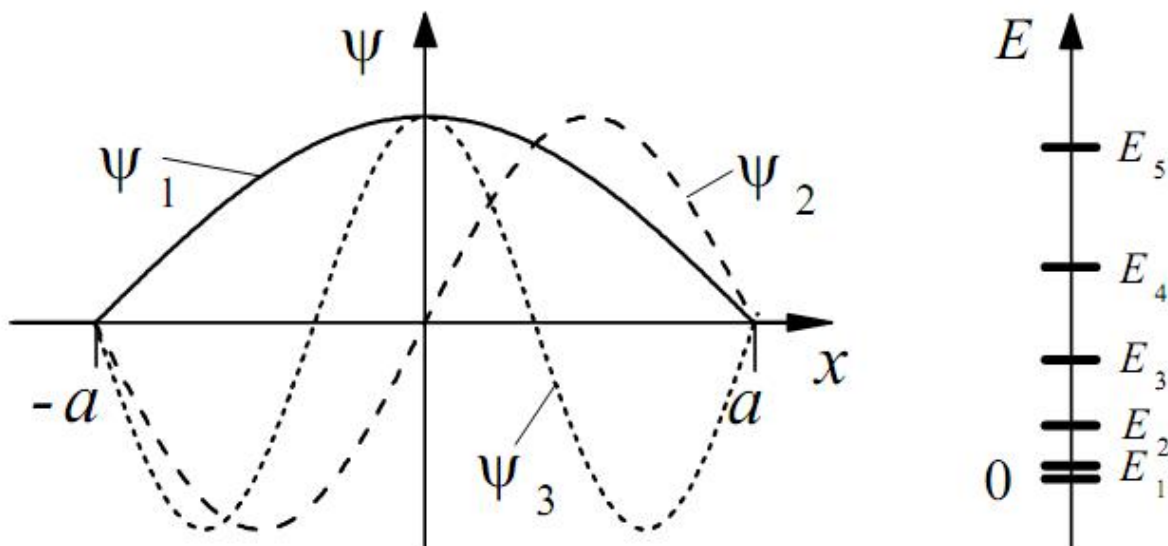
а енергія частинки при цьому дорівнює $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2}$. Це найменше можливе значення енергії, тобто стан при $n = 1$ є основним.

$n = 2$. В цьому випадку енергія частинки $E_2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$, а хвильова функція

$$\psi_2(x) = \begin{cases} 0, & |x| \geq a; \\ \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right), & |x| < a. \end{cases}$$

$n = 3$. Для цього стану $E_3 = \frac{9\hbar^2 \pi^2}{8ma^2}$, $\psi_3(x) = \begin{cases} 0, & |x| \geq a; \\ \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{3\pi x}{2a}\right), & |x| < a. \end{cases}$

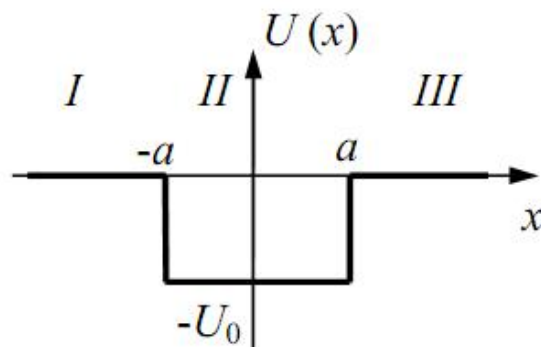
Вигляд декількох хвильових функцій та частини енергетичного спектру частинки у нескінченно глибокій потенціальній ямі наведено на рисунках.



Задача 7. Знайти власні значення енергії E та хвильову функцію ψ частинки масою m , потенціальна енергія якої описується виразом

$$U(x) = \begin{cases} 0, & |x| \geq a \\ -U_0, & |x| < a \end{cases}$$

(задача про частинку в потенціальній ямі скінченної глибини). Розглянути випадок, коли $-U_0 < E < 0$.



Розв'язок. Як і в попередній задачі, розіб'ємо весь простір на три області залежно від величини потенціальної енергії: область I , де $x \leq -a$, $U = 0$; область II , де $-a < x < a$, $U = -U_0$ та область III , де $x \geq a$, $U = 0$; і запишемо рівняння Шрьодінгера для кожної області окремо:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_I}{dx^2} + E \psi_I &= 0; \\ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2} + (U_0 + E) \psi_{II} &= 0; \\ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{III}}{dx^2} + E \psi_{III} &= 0. \end{aligned} \tag{1}$$

Якщо врахувати умову $-U_0 < E < 0$, то систему (1) можна переписати наступним чином:

$$\begin{aligned}\frac{d^2 \psi_I}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2} |E| \psi_I &= 0; \\ \frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - |E|) \psi_{II} &= 0; \\ \frac{d^2 \psi_{III}}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2} |E| \psi_{III} &= 0.\end{aligned}\tag{2}$$

Ввівши позначення

$$\beta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} |E|}, \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - |E|)}\tag{3}$$

остаточно сукупність рівнянь Шрьодінгера можна записати у вигляді

$$\begin{aligned}\frac{d^2 \psi_I}{dx^2} - \beta^2 \psi_I &= 0; \\ \frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2} + k^2 \psi_{II} &= 0; \\ \frac{d^2 \psi_{III}}{dx^2} - \beta^2 \psi_{III} &= 0.\end{aligned}\tag{2a}$$

Зауважимо, що коефіцієнти β та k є дійсними. Розв'язки диференціальних рівнянь (2a) мають вигляд:

$$\begin{aligned}\psi_I &= A_1 \exp(-\beta x) + B_1 \exp(\beta x); \\ \psi_{II} &= A_2 \cos(kx) + B_2 \sin(kx); \\ \psi_{III} &= A_3 \exp(-\beta x) + B_3 \exp(\beta x),\end{aligned}\tag{4}$$

де A_i та B_i ($i = \overline{1, 3}$) – константи, які спробуємо надалі визначити.

Оскільки хвильова функція має бути обмеженою при будь-яких значеннях аргументу, то щоб не допустити необмеженого зростання функції ψ_I при $x \rightarrow -\infty$ та функції ψ_{III} при $x \rightarrow \infty$ необхідно покласти $A_1 = 0$ та $B_3 = 0$ відповідно.

Зазначимо, що так як залежність $U(x)$ є симетричною функцією відносно початку координат, то цілком очікуваним є те, що і густина ймовірності знаходження частинки в різних точках простору також має мати таку саму симетрію. Це, в свою чергу, означає, що повинна виконуватись рівність $|\psi_I(-x)|^2 = |\psi_{III}(x)|^2$, тобто мають бути рівними квадрати модулів хвильових функцій в областях I та III для точок, однаково віддалених від початку координат. А це можливо лише у випадку, коли

$$B_1^2 = A_3^2. \quad (5)$$

Тобто, якщо припустити, що B_1 та A_3 дійсні, то вони мають бути пов'язані між собою наступним чином:

$$B_1 = A_3 \quad \text{або} \quad B_1 = -A_3. \quad (5a)$$

Хвильова функція, як і її перша похідна має бути неперервною, то необхідно, щоб виконувались умови

$$\begin{aligned} \psi_{II}(x = -a) &= \psi_I(x = -a); \\ \left(\frac{d\psi_{II}}{dx} \right) \Big|_{x=-a} &= \left(\frac{d\psi_I}{dx} \right) \Big|_{x=-a}; \\ \psi_{II}(x = a) &= \psi_{III}(x = a); \\ \left(\frac{d\psi_{II}}{dx} \right) \Big|_{x=a} &= \left(\frac{d\psi_{III}}{dx} \right) \Big|_{x=a}. \end{aligned} \quad (6)$$

або, використовуючи (4), їх можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned} A_2 \cos(ka) - B_2 \sin(ka) &= B_1 \exp(-\beta a); \\ k A_2 \sin(ka) + k B_2 \cos(ka) &= \beta B_1 \exp(-\beta a); \\ A_2 \cos(ka) + B_2 \sin(ka) &= A_3 \exp(-\beta a); \\ -k A_2 \sin(ka) + k B_2 \cos(ka) &= -\beta A_3 \exp(-\beta a). \end{aligned} \quad (6a)$$

Більш зручно провести аналіз системи рівнянь (6a), якщо провести її певне перетворення. Для цього додамо перше та третє рівняння і віднімемо від другого четверте; крім того віднімаємо від третього рівняння перше та додамо між собою друге та четверте. В результаті отримаємо наступну систему

$$\begin{aligned}
2A_2 \cos(ka) &= (B_1 + A_3) \exp(-\beta a) ; \\
2k A_2 \sin(ka) &= \beta (B_1 + A_3) \exp(-\beta a); \\
2B_2 \sin(ka) &= (A_3 - B_1) \exp(-\beta a); \\
2k B_2 \cos(ka) &= -\beta (A_3 - B_1) \exp(-\beta a).
\end{aligned}
\tag{6б}$$

Врахуємо, що всі чотири коефіцієнти (A_2 , A_3 , B_1 та B_2) одночасно не можуть бути рівними нулеві (бо в цьому випадку нульовою є ймовірність знайти частинку у будь-якій точці простору), а також що одночасно з системою (6б) має виконуватись і умова (5а). У зв'язку з цим розв'язки розпадаються на два класи.

1. Якщо $B_1 = A_3$, то з двох останніх рівнянь системи (6б) випливає, що $B_2 = 0$, а з двох перших – що $A_2 \neq 0$ і що має виконуватись умова

$$k \operatorname{tg}(ka) = \beta. \tag{7}$$

Останнє співвідношення можна отримати, якщо поділити друге рівняння системи (6б) на перше.

2. Якщо $B_1 = -A_3$, то з двох перших рівнянь системи (6б) випливає, що $A_2 = 0$, а з двох останніх – що $B_2 \neq 0$ і що має виконуватись умова

$$k \operatorname{ctg}(ka) = -\beta. \tag{8}$$

Зазначимо, що умови (7) та (8) одночасно не можуть виконуватись, так як в цьому випадку мала б мати місце також і рівність $k^2 = -\beta^2$, що неможливо через те що і k , і β дійсні. Врахувавши явний вигляд цих коефіцієнтів (3), можемо остаточно зробити висновки, що стани, в яких може знаходитися частинка розділяються на два наступні класи.

Можливі значення енергії в першому класі є коренями рівняння

$$\sqrt{(U_0 - |E|)} \operatorname{tg}\left(\sqrt{2m(U_0 - |E|)} \frac{a}{\hbar}\right) = \sqrt{|E|}, \tag{7a}$$

кожному значенню енергії відповідає парна хвильова функція

$$\psi(x) = \begin{cases} B_1 \exp\left(\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} |E| x\right), & x \leq -a; \\ A_2 \cos\left(\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} (U_0 - |E|) x\right), & -a < x < a; \\ B_1 \exp\left(-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} |E| x\right), & x \geq a. \end{cases} \quad (9)$$

Можливі значення енергії другого класу розв'язків є коренями рівняння

$$\sqrt{(U_0 - |E|)} \operatorname{ctg}\left(\sqrt{2m(U_0 - |E|)} \frac{a}{\hbar}\right) = -\sqrt{|E|}, \quad (8a)$$

кожному значенню енергії відповідає непарна хвильова функція

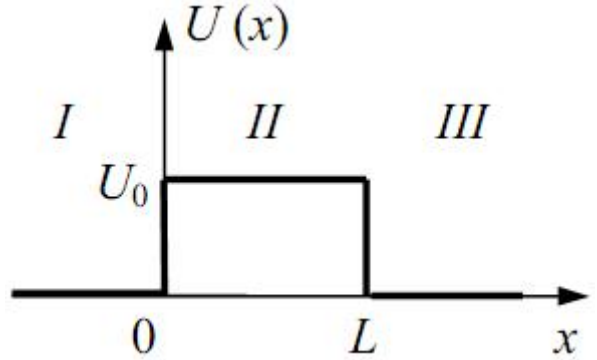
$$\psi(x) = \begin{cases} B_1 \exp\left(\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} |E| x\right), & x \leq -a; \\ B_2 \sin\left(\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} (U_0 - |E|) x\right), & -a < x < a; \\ -B_1 \exp\left(-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} |E| x\right), & x \geq a. \end{cases} \quad (10)$$

Зв'язок між константами B_1 та A_2 (B_2) можна знайти, використавши умову нормування хвильової функції:

$$A_2^2 = B_2^2 = \frac{1}{a} \left[1 - \frac{k^2 + \beta^2}{k^2 \beta} B_1^2 \exp(-2\beta a) \right]. \quad (11)$$

Задача 8. Залежність потенціальної енергії частинки масою m від координати описується виразом $U(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0, x \geq L \\ U_0, & 0 < x < L \end{cases}$. Частинка рухається з області від'ємних значень координати в бік її зростання з енергією $E < U_0$. Знайти коефіцієнт прозорості даного потенціального бар'єру D .

Розв'язок. Вигляд залежності потенціальної енергії від координати наведено на рисунку. Розіб'ємо весь простір на три області, які відрізняються величиною потенціальної енергії: область *I*, де $x \leq 0$, $U = 0$; область *II*, де $0 < x < L$, $U = U_0$ та область *III*, де $x \geq L$, $U = 0$; і запишемо рівняння Шрьодінгера для кожної області окремо:



$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_I}{dx^2} + E \psi_I &= 0; \\ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2} - (U_0 - E) \psi_{II} &= 0; \\ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{III}}{dx^2} + E \psi_{III} &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Введемо позначення

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E, \quad \gamma^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E). \quad (2)$$

Зазначимо, що так як $E > 0$, то і k , і γ є дійсними. Тепер систему рівнянь (1) можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \psi_I}{dx^2} + k^2 \psi_I &= 0; \\ \frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2} - \gamma^2 \psi_{II} &= 0; \\ \frac{d^2 \psi_{III}}{dx^2} + k^2 \psi_{III} &= 0. \end{aligned} \quad (1a)$$

Її розв'язок має вигляд:

$$\begin{aligned} \psi_I &= A_1 \exp(-ikx) + B_1 \exp(ikx); \\ \psi_{II} &= A_2 \exp(-\gamma x) + B_2 \exp(\gamma x); \\ \psi_{III} &= A_3 \exp(-ikx) + B_3 \exp(ikx), \end{aligned} \quad (3)$$

де A_i та B_i ($i = \overline{1, 3}$) – нормувальні коефіцієнти. Фактично, перший доданок у формулах для ψ_I та ψ_{III} описує плоску хвилю, яка поширюється у бік зменшення координати x , а другий – хвилю, що поширюється у протилежному напрямі. Так як за умовою задачі частинка рухається і бік зростання координати, то можемо покласти $A_1 = 0$, $A_3 = 0$. Згідно з класичними уявленнями частинка не може перебувати у області, де її повна енергія менша потенційної (область $0 < x < L$ в нашому випадку). Щоб це врахувати забезпечимо зменшення хвильової функції ψ_{II} (а отже, і густини імовірності знаходження частинки) при віддалені від точки з координатою $x = 0$ – точки з максимальним значенням абсциси, куди може потрапити частинка відповідно до класичних уявлень. Для цього покладемо $B_2 = 0$.^{*} З врахуванням цього систему (3) можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned}\psi_I &= B_1 \exp(i k x); \\ \psi_{II} &= A_2 \exp(-\gamma x) \\ \psi_{III} &= B_3 \exp(i k x).\end{aligned}\tag{3a}$$

Для забезпечення неперервності хвильової функції необхідно, щоб

$$\begin{aligned}\psi_{II}(x=0) &= \psi_I(x=0); \\ \psi_{II}(x=L) &= \psi_{III}(x=L).\end{aligned}\tag{4}$$

Підставивши в (4) вирази (3a) отримуємо

$$\begin{aligned}A_2 &= B_1; \\ A_2 \exp(-\gamma L) &= B_3 \exp(i k L).\end{aligned}\tag{5}$$

Коефіцієнт прозорості бар'єру може бути визначений як відношення ймовірностей перебування частинки за бар'єром та перед ним, тобто

$$D = \frac{|\psi_{III}|^2}{|\psi_I|^2}.\tag{6}$$

Враховуючи вирази (3a) та (5), можемо остаточно записати

^{*} Загалом, при більш строгому розв'язку прирівнювати до нуля можна лише коефіцієнт A_3 . Проте і в цьому випадку вираз для коефіцієнта прозорості бар'єру буде мати такий самий вигляд, як і в нашому.

$$D = \frac{|B_3 \exp(ikx)|^2}{|B_1 \exp(ikx)|^2} = \frac{|B_3|^2}{|B_1|^2} = \frac{|A_2 \exp(-\gamma L) \exp(-ikL)|^2}{|B_1|^2} = \exp(-2\gamma L),$$

$$D = \exp\left(-\frac{2L}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}\right).$$

Задача 9. Для 1s-електрону в атомі водню визначити

а) середнє значення його відстані від ядра $\langle r \rangle$;

б) найбільшу імовірну відстань від ядра $r_{\text{ім}}$ та імовірність P знаходження електрону в області $r < r_{\text{ім}}$.

Розв'язок.

а) Середнє значення фізичної величини F у стані, який описується хвильовою функцією ψ , знаходиться за допомогою формули

$$\langle F \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi dV,$$

де \hat{F} - оператор фізичної величини. Оператор відстані $\hat{r} = r$, стан 1s-електрону в атомі водню описується функцією $\psi_{1s} = A \exp(-r/r_1)$ (де A - нормувальний коефіцієнт, $r_1 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ - константа), тому

$$\langle r \rangle = \iiint \psi_{1s}^* r \psi_{1s} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi. \quad (1)$$

У формулі (1) враховано, що у сферичній системі координат $dV = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$. Перед тим, як проводити обчислення за формулою (1), знайдемо коефіцієнт A використовуючи умову нормування:

$$\iiint \psi_{1s}^* \psi_{1s} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = 1. \quad (2)$$

Таким чином

$$\begin{aligned} 1 &= \iiint A^* \exp(-r/r_1) A \exp(-r/r_1) r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \\ &= A^2 \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2r}{r_1}\right) r^2 dr = A^2 \cdot 2 \cdot 2\pi \cdot \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2r}{r_1}\right) r^2 dr \end{aligned}$$

Для знаходження останнього інтегралу використаємо формулу інтегрування по частинах та скористаємось тим, що $\exp(-2r/r_1) dr = -\frac{r_1}{2} d(\exp(-2r/r_1))$:

$$\begin{aligned} 4\pi A^2 \int_0^\infty \exp(-2r/r_1) r^2 dr &= 4\pi A^2 \left(-\frac{r_1}{2}\right) \int_0^\infty r^2 d(\exp(-2r/r_1)) = \\ &= -2\pi A^2 r_1 \cdot \left[r^2 \exp(-2r/r_1) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \exp(-2r/r_1) d(r^2) \right] \end{aligned}$$

Перший доданок у дужках, який складається з двох множників, рівний нулеві і на верхній і на нижній границі: на верхній через те що другий множник значно швидше спадає, ніж перший зростає; а на нижній – бо перший множник нуль, а другий обмежений (одиниця). Крім того, $d(r^2) = 2r dr$, тому

$$\begin{aligned} &-2\pi A^2 r_1 \cdot \left[r^2 \exp(-2r/r_1) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \exp(-2r/r_1) d(r^2) \right] = \\ &= 4\pi A^2 r_1 \cdot \int_0^\infty \exp(-2r/r_1) r dr = 4\pi A^2 r_1 \cdot \left(-r_1/2\right) \int_0^\infty r d(\exp(-2r/r_1)) = \\ &= -2\pi A^2 r_1^2 \cdot \left[r \exp(-2r/r_1) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \exp(-2r/r_1) dr \right] = \\ &= 2\pi A^2 r_1^2 \cdot \int_0^\infty \exp(-2r/r_1) dr = 2\pi A^2 r_1^2 \cdot \left(-r_1/2\right) \exp(-2r/r_1) \Big|_0^\infty = \pi A^2 r_1^3. \end{aligned}$$

Таким чином,

$$A^2 = 1/\pi r_1^3. \quad (3)$$

Скористаємось тепер безпосередньо виразом (1) для знаходження $\langle r \rangle$ (під час інтегрування застосовуватимуться ті ж самі прийоми, що описані вище):

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \iiint A^* \exp(-r/r_1) r A \exp(-r/r_1) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \\ &= \frac{1}{\pi r_1^3} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2r}{r_1}\right) r^3 dr = \frac{1}{\pi r_1^3} \cdot 2 \cdot 2\pi \cdot \int_0^\infty \exp(-2r/r_1) r^3 dr = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{4}{r_1^3} \cdot \left(-\frac{r_1}{2} \right) \int_0^\infty r^3 d(\exp(-2r/r_1)) = \\
&= -\frac{2}{r_1^2} \cdot \left[r^3 \exp\left(-\frac{2r}{r_1}\right) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2r}{r_1}\right) d(r^3) \right] = \\
&= \frac{6}{r_1^2} \cdot \int_0^\infty \exp(-2r/r_1) r^2 dr = \frac{6}{r_1^2} \cdot \left(-\frac{r_1}{2} \right) \int_0^\infty r^2 d(\exp(-2r/r_1)) = \\
&= -\frac{3}{r_1} \cdot \left[r^2 \exp(-2r/r_1) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \exp(-2r/r_1) d(r^2) \right] = \frac{6}{r_1} \int_0^\infty \exp(-2r/r_1) r dr = \\
&= \frac{6}{r_1} \cdot \left(-\frac{r_1}{2} \right) \int_0^\infty r d(\exp(-2r/r_1)) = -3 \cdot \left[r \exp(-2r/r_1) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \exp(-2r/r_1) dr \right] = \\
&= 3 \cdot \left(-\frac{r_1}{2} \right) \exp(-2r/r_1) \Big|_0^\infty = \frac{3}{2} r_1
\end{aligned}$$

$$\langle r \rangle = \frac{3}{2} r_1. \quad (4)$$

б) Для знаходження найбільш імовірної відстані необхідно знайти, при яких значеннях r функція, що визначає імовірність $\omega(r, \theta, \varphi) = |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 dV$, приймає максимальне значення, тобто обчислити при яких r функція $\partial \omega(r, \theta, \varphi) / \partial r = 0$. Врахувавши явний вигляд ψ_{1s} можемо записати:

$$\omega(r, \theta, \varphi) = A^2 \exp(-2r/r_1) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi,$$

$$\partial \omega / \partial r = A^2 [2r \cdot \exp(-2r/r_1) - r^2 \cdot (2/r_1) \cdot \exp(-2r/r_1)] \sin \theta dr d\theta d\varphi = 0,$$

тобто

$$2r \cdot \exp(-2r/r_1) \left[1 - \frac{r}{r_1} \right] = 0. \quad (5)$$

З рівності (5) видно, що $\partial \omega / \partial r = 0$ при 1) $r = 0$; 2) $r \rightarrow \infty$; 3) $r = r_1$. Можна переконатися, що перші два корені відповідають мінімуму функції ω , а третій – максимуму. Тобто

$$r_{\text{im}} = r_1. \quad (6)$$

Імовірність P знаходження електрону в області $r < r_{\text{im}}$ може бути обчислена наступним чином:

$$\begin{aligned} P &= \int_0^{r_{\text{im}}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{1S}^* \psi_{1S} dV = \frac{1}{\pi r_1^3} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{r_1} \exp\left(-\frac{2r}{r_1}\right) r^2 dr = \\ &= 1 - 5 \exp(-2) \approx 0.32 \end{aligned}$$

Задачі для самостійного розв'язку

1. Знайти комутатор операторів а) $\hat{A} = x$ та $\hat{B} = \frac{d}{dx}$; б) $\hat{A} = i\hbar\nabla$ та $\hat{B} = f(\vec{r})$; в) $\hat{A} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ та $\hat{B} = \frac{\partial}{\partial y}$.
2. Знайти оператор, спряжений до добутка двох операторів $\hat{A} \cdot \hat{B}$.
3. Довести само спряженість оператора а) $\hat{A} = x$; б) $\hat{A} = i \frac{\partial}{\partial y}$.
4. Відомо, що $[\hat{A}, \hat{B}] = 1$. Знайти комутатор $[\hat{A}, \hat{B}^2]$.
5. Довести, що $\hat{A}^{-1} \hat{B}^2 \hat{A} = \left(\hat{A}^{-1} \hat{B} \hat{A} \right)^2$.
6. Довести наступні рівності: а) $[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$; б) $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$.
7. Знайти власне значення оператора \hat{A} , що належить власній функції ψ_A :
а) $\hat{A} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2$, $\psi_A = \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$;
б) $\hat{A} = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx}$, $\psi_A = \frac{\sin \alpha x}{x}$, де α - стала.
8. Знайти власні функції та власні числа операторів:
а) $\frac{d}{dx}$; б) $i \frac{d}{dx}$; в) $\left(x + \frac{d}{dx}\right)$; г) $\exp\left(ia \frac{d}{d\phi}\right)$; д) $\frac{d^2}{d\phi^2}$.
9. Знайти власні значення оператора імпульсу $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ та відповідні власні функції.
10. Побудувати оператор моменту імпульсу \hat{L} у прямокутній декартовій системі координат.
11. Знайти комутатори наступних компонент моменту імпульсу:
а) $[\hat{L}_y, \hat{L}_z]$; б) $[\hat{L}_x, \hat{L}_z]$; в) $[\hat{L}_z, \hat{L}_z]$.

12. Знайти правила комутації наступних операторів: а) \hat{L}_x та \hat{p}_x ;

б) \hat{L}_x та \hat{p}_y ; в) \hat{L}_x та \hat{p}_z .

13. Довести, що оператор квадрату моменту імпульсу $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ комутує з будь-якою компонентою оператора \hat{L} в прямокутній декартовій системі координат.

14. Відомо, що власна функція одновимірної системи у певному стані має вигляд $\psi(x) = C \exp\left(-\frac{x^2}{a^2} + ik_0 x\right)$, де a та k_0 – відомі константи. Знайти величину константи C , а також середні значення координати $\langle x \rangle$, імпульсу $\langle p \rangle$ та квадрату відхилення координати $\langle \Delta x^2 \rangle$ у цьому стані.

15. Визначити середнє значення фізичної величини, що описується оператором \hat{L}_z^2 в стані, який описується функцією $\psi(\varphi) = C \sin^2 \varphi$ (C – невідома константа).

16. Електрон, початковою швидкістю якого можна знехтувати, пройшов прискорюючу різницю потенціалів U . Знайти довжину хвилі де Бройля цього електрона у двох випадках: а) $U=51$ В; б) $U=510$ кВ.

17. Кінетична енергія протона $K = 1$ кеВ. Визначити додаткову енергію ΔK , яку необхідно йому надати, щоб його довжина хвилі де Бройля зменшилась в η разів.

18. Кінетична енергія K електрона дорівнює подвоєному значенню його енергії спокою. Визначити довжину хвилі λ де Бройля для такого електрона.

19. При якому значенні швидкості електрона його імпульс дорівнює імпульсу фотона з довжиною хвилі $\lambda = 1$ нм?

20. Знайти довжину хвилі фотона, імпульс якого дорівнює імпульсу електрона з кінетичною енергією $K = 0,3$ МеВ.

21. При аналізі розсіяння α -частинок (досліди Резерфорда) прицільні відстані приймалися порядку 0,1 нм. Хвильові властивості α -частинок при цьому не враховувались. Чи припустимо це, якщо енергія α -частинок приблизно дорівнювала 7,7 МеВ?

22. Частинка масою m рухається в потенціальному полі

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0; \\ -U_0, & x \geq 0 \end{cases}$$
 Швидкість частинки в області $x < 0$ дорівнює v_1 .

Знайти показник заломлення потенціального бар'єру, розташованого при $x=0$.

23. Розподіл молекул певного газу за модулем їх швидкості описується формулою Максвелла. Запишіть розподіл молекул за дебройлівськими довжинами хвиль та визначте найбільш імовірну довжину $\lambda_{\text{ім}}$. При обчисленнях вважати, що температура газу дорівнює T , маса однієї молекули - m , їх концентрація - n .

24. На яку кінетичну енергію має бути розрахований прискорювач заряджених частинок масою m , щоб за допомогою потоку даних частинок можна було досліджувати структури з лінійними розмірами l ? Провести розрахунки для випадку, коли частинками є електрони та протони, а $l \sim 1$ фм.

25. Знайти кінетичну енергію електронів, що падають на діафрагму з двома вузькими щілинами, якщо на екрані, розташованому на відстані $l = 75$ см від діафрагми, відстань між сусідніми максимумами $\Delta x = 7,5$ мкм. Відстань між щілинами $d = 25$ мкм.

26. Кінетична енергія електрона в атомі водню складає величину порядку $K = 10$ еВ. Використовуючи співвідношення невизначеності, оцінити мінімальні лінійні розміри атому.

27. Визначити відносну невизначеність $\Delta p/p$ імпульсу рухомої частинки, якщо припустити, що невизначеність її координати дорівнює довжині хвилі де Бройля.

28. Оцінити за допомогою співвідношення невизначеностей мінімальну кінетичну енергію електрону, що рухається всередині сферичної області діаметром $d = 0,1$ нм.

29. Атом випроменив фотон з довжиною хвилі $\lambda = 0,58$ мкм за час $\tau \approx 10^{-8}$ с. Оцінити невизначеність Δx , з якою можна визначити координату фотону в напрямі його руху, а також відносну невизначеність його довжини хвилі.

30. Деяка система знаходиться у стаціонарному стані, який описується хвильовою функцією $\Phi(x, t)$. Чи буде залежати від часу густина ймовірності знайти систему у точці з координатою x ?

31. Знайти власні значення енергії та хвильову функцію вільної частинки.

32. Визначити густину ймовірності знайти частинку в точці з координатою x , якщо її хвильова функція а) $\psi(x, t) = C \exp(ikx)$; б) $\psi(x, t) = C [\exp(ikx) + \exp(-ikx)]$, де C – стала.

- 33.** Частинка, яка перебуває в нескінченно глибокій потенціальній ямі, знаходиться в основному стані. Яка ймовірність виявлення частинки: а) в середній третині ящика; б) в крайній третині ящика?
- 34.** Частинка, яка перебуває в нескінченно глибокій потенціальній ямі шириною $2a$ знаходиться у збудженому стані, який характеризується квантовим числом $n = 3$. Визначити, в яких точках інтервалу $[-a, a]$ густина ймовірності знаходження частинки має максимальне і мінімальне значення.
- 35.** Електрон знаходиться в прямокутній потенціальній ямі з нескінченно високими стінками. Ширина ями $2a = 0.2 \text{ нм}$, енергія електрона - $E = 37.8 \text{ еВ}$. Визначіть номер n енергетичного рівня і модуль хвильового вектора \vec{k} електрону.
- 36.** Електрон знаходиться в нескінченно глибокій одновірній прямокутній потенціальній ямі шириною $2a$. В яких точках інтервалу $[-a, a]$ густина ймовірності знаходження електрона на другому та третьому енергетичному рівнях однакові? Розв'язок пояснити графічно.
- 37.** Частинка, яка перебуває в нескінченно глибокій прямокутній потенціальній ямі, який характеризується квантовим числом $n = 2$. Яка ймовірність виявити частинку в крайній чверті ящика?
- 38.** У скільки разів змінюється енергія частинки після її тунелювання через потенціальний бар'єр висотою U та шириною l ?
- 39.** Частинка масою m перебуває в основному стані у потенціальному полі $U = kx^2/2$, а її хвильова функція має вигляд: $\psi(x) = A \exp(-\alpha x^2)$, де A – коефіцієнт нормування, α - додатна стала. За допомогою рівняння Шрьодінгера знайти величину α та енергію частинки у цьому стані.
- 40.** Електрон в атомі водню знаходиться в основному стані, що описується хвильовою функцією $\psi = A \exp(-r/r_1)$. За допомогою рівняння Шрьодінгера знайти енергію E електрона та величину r_1 .
- 41.** Визначити для $1s$ -електрона в атомі водню середні значення його квадрату відстані від ядра $\langle r^2 \rangle$ та квадрату середнього відхилення $\langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle$.
- 42.** Знайти для $2p$ - та $3d$ -електронів в атомі водню а) найбільш ймовірну відстань від ядра; б) середнє квадратичне відхилення $\langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle$.

Відповіді до задач

1. а) -1; б) $i\hbar \operatorname{div} f$; в) 0. 2. $(\hat{B}^+ \cdot \hat{A}^+)$. 4. $2\hat{B}$. 7. а) 1; б) $-\alpha^2$.
8. а) $\psi_n = C \exp(f_n x)$, f_n - уявне; б) $\psi_n = C \exp(-if_n x)$, f_n - дійсне; в) $\psi_n = C \exp(-(x^2/2 - f_n x))$, f_n - будь-яке; г) $\psi_n = C \exp(-if_n \varphi)$, f_n - ціле; д) $\psi_n = C \exp(-i \operatorname{Im}(\sqrt{f_n}) \varphi)$, $f_n < 0$, $\operatorname{Im}(\sqrt{f_n})$ - ціле.
9. $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$, де p_i - дійсні, $\psi_n = C \exp(-i(p_x x + p_y y + p_z z)/\hbar)$.
10. $\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$, $\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$, $\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$.
11. а) $i\hbar \hat{L}_x$; б) $-i\hbar \hat{L}_y$; в) 0. 12. а) 0; б) $i\hbar \hat{p}_z$; в) $-i\hbar \hat{p}_y$.
14. $|C|^2 = \sqrt{2/\pi a^2}$, $\langle x \rangle = 0$, $\langle p \rangle = \hbar k_0$, $\langle \Delta x^2 \rangle = a^2/4$.
15. $\langle L_z^2 \rangle = 4\hbar^2/3$. 16. а) $1,7 \cdot 10^{-10}$ м; б) $1,4 \cdot 10^{-12}$ м. 17. $(\eta^2 - 1)K$.
18. $8,6 \cdot 10^{-13}$ м. 19. $v = c / \sqrt{1 + (m_0 c \lambda / 2\pi \hbar)^2} \approx 2,8 \cdot 10^8$ м/с.
20. $\lambda = 2\pi \hbar c / \sqrt{(2m_0 c^2 + K)K} \approx 2 \cdot 10^{-12}$ м. 22. $n = \lambda_1 / \lambda_2 = \sqrt{1 + 2U_0 / m v_1^2}$.
23. $\lambda_{\text{ім}} = \pi \hbar / \sqrt{m k T}$, $\varphi(\lambda) d\lambda = -4\pi n (2\pi \hbar^2 / k T m)^{3/2} \frac{1}{\lambda^4} \exp\left(-\frac{2\pi^2 \hbar^2}{k T m \lambda^2}\right) d\lambda$.
24. $K > m c^2 \left(\sqrt{1 + (\hbar / m c l)^2} - 1 \right)$, $K_e > 1,2 \cdot 10^9$ еВ, $K_p > 6 \cdot 10^8$ еВ.
25. $K = (2/m) \cdot (\pi \hbar l / d \Delta x)^2 \approx 24$ еВ. 26. $l_{\text{мін}} \approx 2\hbar / \sqrt{2mK} \approx 1,2 \cdot 10^{-10}$ м.
27. $\Delta p / p \geq 1/2\pi \approx 0,16$. 28. $K_{\text{мін}} \approx 2\hbar^2 / d^2 m \approx 15$ еВ. 29. $\Delta x \approx c \tau = 3$ м, $\Delta \lambda / \lambda \approx \lambda / 2\pi c \tau \approx 3 \cdot 10^{-8}$. 30. ні. 32. а) C^2 ; б) $4C^2 \cos^2(kx)$. 33. а) 0,61; б) 0,195. 34. $x_{\text{мін}} = -a, -a/3, a/3, a$; $x_{\text{макс}} = -2a/3, 0, 2a/3$. 35. $n = 2$, $k = \pi n / 2a \approx 3,14 \cdot 10^{10}$ м⁻¹. 36. $x = \pm a, \pm 3a/5, \pm a/5$. 37. 0,25. 38. не змінюється. 39. $\alpha = \sqrt{km} / 2\hbar$, $E = \sqrt{\hbar^2 k / 4m}$. 40. $r_1 = 4\pi \epsilon_0 \hbar^2 / m e^2$, $E = -\hbar^2 / 2m r_1^2$. 41. $\langle r^2 \rangle = 3r_1^2$, $\langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle = 3r_1^2 / 4$. 42. а) $4r_1, 9r_1$; б) $5r_1^2, 15,75r_1^2$.

ДОДАТОК. Хвильові функції електрона у кулонівському полі для $n = 1 \div 3$

Квантові числа			$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$
n	l	m_l	
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{Z}{r_0} r \right)$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Z}{r_0} r \right) \cdot \exp\left(-\frac{Z}{2r_0} r \right)$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Z}{r_0} r \right) \cdot \exp\left(-\frac{Z}{2r_0} r \right) \cdot \cos \theta$
2	1	+1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Z}{r_0} r \right) \cdot \exp\left(-\frac{Z}{2r_0} r \right) \cdot \sin \theta \cdot \exp(i\varphi)$
2	1	-1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Z}{r_0} r \right) \cdot \exp\left(-\frac{Z}{2r_0} r \right) \cdot \sin \theta \cdot \exp(-i\varphi)$
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3}\pi} \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Z}{r_0} r + 2 \left(\frac{Z}{r_0} r \right)^2 \right) \cdot \exp\left(-\frac{Z}{3r_0} r \right)$
3	1	0	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{Z}{r_0} r \right) \cdot \frac{Z}{r_0} r \cdot \exp\left(-\frac{Z}{3r_0} r \right) \cdot \cos \theta$
3	1	+1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{Z}{r_0} r \right) \cdot \frac{Z}{r_0} r \cdot \exp\left(-\frac{Z}{3r_0} r \right) \cdot \sin \theta \cdot \exp(i\varphi)$
3	1	-1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{Z}{r_0} r \right) \cdot \frac{Z}{r_0} r \cdot \exp\left(-\frac{Z}{3r_0} r \right) \cdot \sin \theta \cdot \exp(-i\varphi)$
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6}\pi} \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Z}{r_0} r \right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{Z}{3r_0} r \right) \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	+1	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Z}{r_0} r \right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{Z}{3r_0} r \right) \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \exp(i\varphi)$

3	2	-1	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{r_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Z}{r_0}r\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{Z}{3r_0}r\right) \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot \exp(-i\varphi)$
3	2	+2	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{r_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Z}{r_0}r\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{Z}{3r_0}r\right) \cdot \sin^2\theta \cdot \cos\theta \cdot \exp(i2\varphi)$
3	2	-2	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{r_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Z}{r_0}r\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{Z}{3r_0}r\right) \cdot \sin^2\theta \cdot \cos\theta \cdot \exp(-i2\varphi)$

ЛІТЕРАТУРА

Основна

1. Ландау Л.Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М. : ГИФМЛ "Наука", 1963. – Т.3 – 704 с.
2. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики / Д.И. Блохинцев – М. : ГРФМЛ "Наука", 1976. – 670 с.
3. Савельев И.В. Основы теоретической физики / И.В. Савельев – М. : ГРФМЛ "Наука", 1977. – Т.2 – 352 с.
4. Федорченко А.М. Теоретична фізика. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика. Т.2./ Федорченко А. М. – Київ: Вища школа, 1993. – 378 с.
5. Вакарчук І.О. Квантова механіка / І.О. Вакарчук. – Львів: Вид-во ЛДУ, 1998. – 617 с.
6. Давыдов А.С. Квантовая механика / А.С. Давыдов. – М.: ГРФМЛ "Наука", 1973. – 704 с.
7. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Атомная и ядерная физика. Ч.1./ Д.В. Сивухин . – М.: "Наука", 1984. – 416 с.
8. Шпольский Э.В. Атомная физика / Э.В.Шпольский – М.: "Наука", 1984. – Т. 1, 2.
9. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н.Ф. Степанов – М. Изд-во "Мир", 2001. – 519с.

Додаткова

1. Джеммер М. Эволюция понятий квантовой механики / Макс Джеммер. ; пер. с англ. В.Н. Покровского, под ред. Л.И. Пономарева – М: ГРФМЛ "Наука", 1985.– 380 с.
2. Де Бройль Л. Соотношения неопределенностей Гейзенберга и вероятностная интерпретация квантовой механики / Л. Де Бройль. – М.: "Мир", 1986. – 340с.
3. Алексеев И.С. Концепция дополнительности / И.С. Алексеев, М.А. – М. : Изд-во "Наука", 1978. – 276 с.
4. Блохинцев Д.И. Принципиальные вопросы квантовой механики / Д.И. Блохинцев – М. : ГРФМЛ "Наука", 1987. – 152 с.
5. Гольдин Л.Л. Квантовая физика. Вводный курс. / Л.Л. Гольдин, Г.И. Новикова – Ижевск : АНО ИКС, 2002. – 490 с.
6. Карлов Н.В. Начальные главы квантовой механики / Н.В. Карлов, Н.А. Кириченко. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 360 с.

7. Мартинсон Л.К. Квантовая физика / Л.К. Мартинсон, Е.В. Смирнов. – М.: Изд-во МГТУ, 2004. – 496 с.
8. Барабанов А.Л. Квантовая механика / А.Л. Барабанов. – М. Изд-во МФТИ, 2005. – Ч. 1,2.