

А.Ю. ГЛАУБЕРМАН

КВАНТОВА  
МЕХАНИКА

А. Ю. ГЛАУБЕРМАН

# КВАНТОВА МЕХАНІКА

*Допущено Міністерством вищої і середньої спеціальної освіти УРСР  
як учбовий посібник для фізико-математичних факультетів  
університетів УРСР*

НБ ПНУС



232766

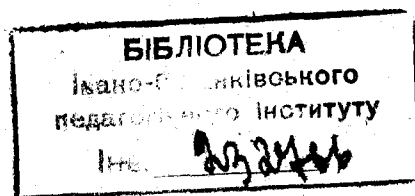
ВИДАВНИЦТВО ЛЬВІВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

1962

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

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

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



## ПЕРЕДМОВА

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

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

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

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

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

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

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

В зв'язку з тим, що виклад квантової механіки вимагає обговорення її основних методологічних проблем, ми вважали можливим в самому кінці подати це обго-

ворення з прийнятої нами точки зору. Звичайно, наше тлумачення квантової механіки є дискусійним.

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

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

## ВСТУП

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

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

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

## Світлові кванти

Перший крок по шляху побудови квантової теорії зробив М. Планк своєю гіпотезою про те, що електромагнітне випромінювання висилається і вбирається дискретними кількостями — квантами.<sup>1</sup> Енергія квантів була прийнята Планком рівною

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

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

<sup>1</sup> М. Планк, Verh. d. deut. physik. Gesell., 2, 237 (1900). Ann. d. Phys., 4, 553 (1901).

<sup>2</sup> Під сталою  $h$  в цій книзі ми фактично розуміємо сталу Планка, поділену на  $2\pi$ .

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

Повне і рішуче формулювання квантової теорії світла належить Ейнштейну<sup>1</sup>, який прийшов до висновку, що квантові уявлення повинні бути вірними не тільки для статистично рівноважного випромінювання, але й для будь-яких елементарних процесів взаємодії мікросистем з електромагнітним полем. Згідно з цим формулюванням, енергія кванта світла  $\epsilon$  пропорційна до частоти світла  $\omega$ , а імпульс кванта  $\vec{p}$  є пропорційним до хвильового вектора світла  $\vec{k}$ :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

де  $m_0$  — маса спокою електрона, а  $v$  — його швидкість,  $\chi$  — так звана робота виходу

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

Рівняння (5) говорить про те, що енергія фотоелектронів визначається частотою світла, що падає на поверхню металу; за класичною

<sup>1</sup> A. Einstein, Ann. d. Phys., (4)17, 132(1905); 20, 199(1906).

теорією, ця енергія залежала би лише від інтенсивності світла. Фундаментальний факт, що встановлюється рівнянням (5), був експериментально підтверджений відомими дослідями Міллікена<sup>1</sup>, а пізніше Лукірського і Прилежаєва<sup>2</sup>.

Вірність сукупності основних рівнянь (3), (4) була доведена дослідями Комптона, в яких зивчалась залежність частоти розсіяних рентгенівських променів від кута розсіяння<sup>3</sup>.

Як згадані кількісні експерименти, так і ряд якісних дослідів, таких, як досліді Йоффе та Добронравова<sup>4</sup>, доводять наявність корпускулярно-хвильової єдності в розглядуваній області, наявність корпускулярних, квантових властивостей електромагнітного поля.

### Квантові стани атомних систем

При вивченні властивостей атомних систем виявилось передусім, що внутрішні стани складних систем дискретні: атомні системи можуть перебувати в станах, в яких характеристичні фізичні величини мають певні значення, і можуть переходити в інші стани стрибком, причому значення характеристичних фізичних величин стають іншими. Значення величин, що характеризують можливі стани системи, можуть утворювати дискретну чисельну сукупність. Наприклад, перехід атомної системи із стану з мінімальною енергією (нормальний стан) у стан з більшим значенням енергії (збуджений стан) може відбуватись під впливом зовнішнього збурення, якщо це збурення має достатню інтенсивність. Якщо ж зовнішнє збурення не є досить інтенсивним, то система буде перебувати в нормальному стані. Існування дискретних, квантових станів атомних систем, у яких характеристичні величини відрізняються на скінченні кількості, та стрибковий характер переходу атомних систем з одного стану до другого саме і обумовили те, що в певних межах, коли зовнішні впливи не здатні обумовити квантового стрибка атома з одного стану до другого, уявлення класичної фізики про атоми як матеріальні точки приводило до раціональних результатів. Існування відносно стійких дискретних станів атомних систем стало ясным приблизно в той самий час, коли склалися уявлення про квантову природу світла. Самий факт можливості взаємодії дискретних квантів світла з атомними системами вимагає, взагалі кажучи, існування дискретних енергетичних станів системи. Ще Планк при формулюванні своєї гіпотези пов'язував одне з одним, розглядаючи як модель випромінюючої системи гармонічний осцилятор. В теорії Ейнштейна цей зв'язок узагальнено на реальні атомні системи. Суттєву роль у формулюванні уявлень про дискретність станів атомних систем відіграли роботи Ейнштейна<sup>5</sup> і Дебая<sup>6</sup> з теорії теплоємності твердих тіл.

Існування дискретних станів атомних систем було доведене в свій час також дослідями. Нагадаємо лише основні з них. В дослідях Франка і Герца<sup>7</sup> потік електронів пропускався крізь пари ртуті; було показано, що зіткнення електронів з атомами ртуті стають непружними (відбувається обмін енергією) лише тоді, коли енергія електронів, прискорюваних в електричному полі, досягає певного значення. При та-

<sup>1</sup> R. A. Millikan, Phys. Rev., 7, 356 (1916).

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

<sup>3</sup> A. Compton, Phys. Rev., 483 (1923). Phil. Mag. 46, 897 (1923).

<sup>4</sup> A. Joffe, N. Dobronravov, Zs. f. Phys., 34, 889 (1925).

<sup>5</sup> A. Einstein, Ann. d. Phys., 22, 180, 800 (1907); 34, 170, 590 (1911).

<sup>6</sup> P. Debye, Ann. d. Phys., 39, 789 (1912).

<sup>7</sup> J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges., 15, 34 (1913); 16, 457, 512 (1914).

ких непружних зіткненнях змінюється внутрішній стан атомів і, відповідно, дискретними порціями змінюється енергія бомбардуючих електронів. Цим доведено існування дискретних енергетичних станів атомів. Експериментальним підтвердженням дискретності енергетичних станів атомів був і так званий комбінаційний принцип Рітца (1908 р.), на основі якого стала можливою класифікація спектральних ліній<sup>1</sup>.

Дискретними виявляються не тільки енергетичні характеристики стану атомної системи, а й деякі інші характеристичні величини. Так, дещо пізніше прямими дослідями Штерна і Герлаха<sup>2</sup> було доведено, що компоненти магнітного моменту атома в напрямку зовнішнього магнітного поля мають дискретні значення.

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

### Теорія Бора

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

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

Суперечність між новими фактами та класичною теорією вимагала для свого розв'язування суттєвої зміни принципів. Нові принципи механіки мікросистем були сформульовані Бором на основі поєднання квантової теорії Планка—Ейнштейна з атомною моделлю Резерфорда. У своїй атомній механіці Бор висунув постулати, які мали лягти в основу кількісної квантової теорії атома<sup>3</sup>.

1. Атомні системи можуть стаціонарно перебувати лише в певних станах, у яких, незважаючи на рух заряджених частинок, що входять до складу систем, ці системи не випромінюють і не вбирають енергії. У стаціонарних станах атомні системи володіють енергією, значення якої утворюють дискретний ряд чисел. Зміна енергії внаслідок вбирання або випромінювання електромагнітного випромінювання або в результаті зіткнень відбувається лише при повному переході системи з одного стаціонарного стану в інший.

2. При переході з одного стаціонарного стану до іншого ( $E_m \rightarrow E_n$ ) атоми випромінюють або вбирають випромінювання певної частоти

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

<sup>1</sup> W. Ritz, Gesammelte Werke, herausgegeben von der Schweizer Phys. Ges. Paris, 1911, s. 162.

<sup>2</sup> O. Stern, Zs. f. Phys., 7, 249 (1921); W. Gerlach, O. Stern, Zs. f. Phys., 8, 110 (1921), 9, 349, 352 (1922).

<sup>3</sup> N. Bohr, Phil. Mag., 26, 476, 857 (1913).

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

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

За класичною електродинамікою, механічні частоти є одночасно оптичними частотами. За правилом Бора, частота  $\omega_{mn}$  ніякого зв'язку з частотами механічного руху не має.

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

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

Сформулюємо правила квантування Бора.

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

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

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

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

то ми зможемо одержати правило квантування Бора.

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

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

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

$$\oint pdq = \pi ab = 2\pi E \sqrt{\frac{m}{f}} = \frac{E}{\nu}. \quad (10)$$

Таким чином,

$$\oint pdq = 2\pi n h. \quad (11)$$

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

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

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

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

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

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

і великої півосі

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

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

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

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

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

Стационарні стани, що характеризуються значеннями енергії  $E_n$ ,  $E_k$  і т. д., визначаються правилом квантування  $J = \oint pdq = 2\pi n h$ .

Позначаючи  $J_k = 2\pi k h$ ,  $J_n = 2\pi n h$ , відзначимо, що  $J = \oint pdq$  має розмірність дії. Далі,

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

і для сусідніх рівнів

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

Отже, можна записати

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

Для обчислення частоти випромінювання за класичною теорією

розглянемо конкретний приклад, лінійного гармонічного осцилятора (взагалі, одновимірної періодичної системи). Запишемо:

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

Диференціюючи вираз для  $J$  за параметром  $E$ , одержуємо

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

де  $T$  — період коливань. Таким чином,

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

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

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

### Принцип відповідності Бора

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

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

Переносячи ці результати, що мають зміст для граничного випадку дуже довгих хвиль, на всі довжини хвиль, Бор дав рецепт обчислення інтенсивності спектральних ліній водневоподібних атомів і для

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

малих значень квантових чисел. Такий перенос не є законним і не привів до успіху.

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

### Теорія випромінювання Ейнштейна

Розглянемо тепер загальну, але напівфеноменологічну теорію взаємодії випромінювання з атомними системами, розвинену А. Ейнштейном<sup>1</sup>.

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

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

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

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

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

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

а імовірність вбирання:

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

де  $\rho_\alpha(\omega, \Omega)$  — густина енергії випромінювання, частота якого лежить

<sup>1</sup> A. Einstein, Phys. Zeits. 18, 121 (1917). Обґрунтування припущень Ейнштейна одержується в сучасній квантовій електродинаміці.

в інтервалі  $\omega, \omega + d\omega$ , має поляризацію  $\alpha$  і напрямок поширення в середині елемента тілесного кута  $d\Omega$ . Величини  $a_{m\alpha}^n, b_{m\alpha}^n, b_{n\alpha}^m$  називають диференціальними коефіцієнтами Ейнштейна.

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

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

або

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

яке виражає умову рівності числа актів випромінювання і вбирання.

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

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

Підставляючи відповідні вирази, перепишемо умову рівноваги:

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

звідки

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

Гранична умова

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

дає співвідношення

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

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

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

де  $\omega = \omega_{mn}$ .

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

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

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

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



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

Знайдені в такий спосіб співвідношення між коефіцієнтами Ейнштейна:

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

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

### Хвилі де Бройля. Хвильові пакети

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

З рухом вільної частинки треба пов'язувати плоску хвилю:

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

де

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

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

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

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

і для швидкості

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

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

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

Для спрощення уявімо собі, що всі хвилі мають один і той же напрям поширення, який ми обираємо за вісь  $x$ . Тоді <sup>1</sup>

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

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

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

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

і запишемо тотожність

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

якщо ми замість  $k_0$  будемо просто писати  $k$ .

<sup>1</sup> Якщо запровадити функцію  $f(k - k_0)$ , яка є великою поблизу  $k_0$  та різко спадає на віддалі  $\Delta k$ , то хвильовий пакет можна задавати функцією

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

Таке запровадження математично еквівалентне означенню (35).

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

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

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

тобто швидкість центра ваги хвильового пакета дорівнює механічній швидкості корпускули.

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

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

Перші експериментальні підтвердження глибокого фізичного змісту ідеї де Бройля були знайдені в явищах дифракції електронів в дослідах Девіссона та Джермера<sup>1</sup>, Томсона<sup>2</sup>, Руппа<sup>3</sup>, Тартаковського<sup>4</sup>.

Дифракція спостерігається для всіх мікрочастинок і не може спостерігатись лише для тіл макроскопічного порядку, бо довжина хвилі де Бройля стає надзвичайно малою. В такий спосіб ми вперше зустрічаємось з «хвильовою функцією»  $\psi(r, t)$ , яка в певному розумінні описує стан мікрочастинки. Сучасна квантова механіка атомних явищ блискуче виправдана досвідом. Як це нерідко буває в фізичній теорії, цілий ряд понять розкрився і з'ясувався вже в ході розвитку теорії та її порівнянні з експериментом. Так, статистичний зміст хвильової функції  $\psi(\vec{r}, t)$ , якою описується стан атомної системи в квантовій механіці (вперше поданий Борном<sup>5</sup>), за яким  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$  визначає густину імовірності знаходження мікрочастинки в деякий момент часу в елементі простору  $d\tau$ , що оточує точку  $\vec{r}$ , повністю з'ясувався в ході побудови квантової механіки. Питання про природу статистичного характеру опису стану в квантовій механіці обговорюється і зараз, коли квантова механіка досягла вершини свого розвитку, з котрої вже видно межі її застосування, за якими починаються володіння майбутньої більш загальної теорії.

Майже завжди, коли нова теорія має справу з суттєво новими об'єктами, серед яких панують якісно нові закономірності, вона формулюється на новій математичній мові. Математичною мовою квантової механіки, народженої у 1925—1926 роках<sup>6</sup>, є теорія лінійних операторів у функціональних гільбертових просторах. Побудовою математичного апарату ми розпочинаємо виклад теорії (див. також додаток № 1).

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

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

<sup>3</sup> E. Rupp, Ann. d. Phys. 85, 981 (1928).

<sup>4</sup> Див. П. С. Тартаковский, Экспериментальные основания волновой теории материи, ГТТИ (1932).

<sup>5</sup> M. Born, Zs. f. Phys. 38, 203 (1926).

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

## Розділ 1

### МАТЕМАТИЧНИЙ АПАРАТ ТА ОСНОВНІ ПОСТУЛАТИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

#### § 1. Лінійні оператори

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

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

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

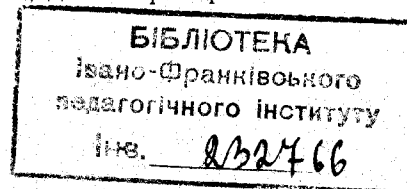
Формулювання проблеми в такий спосіб, щоб у теорії виділялися сукупності значень певних величин, може бути знайдене на шляху, подібному до розв'язування задач математичної фізики на власні коливання. В зв'язку з цим у квантовій механіці використовується апарат функціональних операторів.

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

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

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

Підкреслимо, що в означення оператора істотним чином входить його область визначення. Так, два оператори  $L$  і  $K$  вважаються рівни-



ми, якщо співпадають їх області визначення і для кожного елемента  $\varphi(x)$ , що входить в область їх визначення, дійсна рівність  $L\varphi = K\varphi$ .

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

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

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

Можна довести, що необхідною і достатньою умовою існування оператора, оберненого до  $L$ , є вимога, щоб рівняння

$$Lf = 0$$

мало лише тривіальний розв'язок  $f = 0$ .

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

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

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

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

де  $\psi_1, \psi_2$  — довільні функції з області визначення оператора, а  $c_1, c_2$  — сталі.

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

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

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

де  $L(x, s)$  — задана функція двох змінних  $(x, s)$ . Цю функцію  $L(x, s)$  називають звичайно ядром оператора  $L$ . Оператори, що мають ядро,

докладно вивчаються в теорії інтегральних рівнянь. У випадку (1.3) можна сказати, що оператор  $L$  визначений через своє ядро. Якщо розглядаються функції від дискретної змінної  $\varphi(t_n)$ , або, коротше,  $\varphi_n$  (перенумерувавши всі значення дискретної змінної  $t$ , ми можемо розглядати функцію  $\varphi$  як функцію індексу  $m$ :  $\varphi_m$ ), то може бути, що результат дії лінійного оператора на функцію  $\varphi_n$  записується у вигляді:

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

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

#### Спряжені оператори

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

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

де  $g$  та  $f$  — довільні функції неперервних аргументів із спільної області означення операторів  $L$  і  $L^+$ , що задовольняють умові існування інтегралів, які входять у (1.5), та певним граничним умовам.<sup>1</sup> При розгляді функцій дискретних змінних в означенні (1.5) інтеграл замінюється сумою по всіх значеннях цих змінних. Якщо спряжений оператор  $L^+$  співпадає з самим оператором  $L$ , то оператор  $L$  зветься самоспряженим.

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

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

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

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

і після підстановки маємо

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

або, завдяки довільності функцій  $g$  та  $f$ ,

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

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

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

$C = \text{const}$  (див. далі).

Умова самоспряженості оператора  $L$  веде до такої властивості його ядра:

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

Аналогічні формули мають місце у випадку декількох незалежних змінних.

У випадку дискретної незалежної змінної, маємо

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

і умова (1.5) може бути записана так:

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

Після підстановки матимемо

$$\sum_{m,n} (L_{nm} - \overline{L_{mn}^+}) \overline{g_n} f_m = 0,$$

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

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

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

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

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

Маючи довільний оператор  $M$ , ми можемо завжди побудувати самоспряжений оператор  $L$ :

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

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

Розглянемо ще оператор

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

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

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

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

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

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

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

Глибокий розгляд математичних проблем квантової механіки в зв'язку з теорією функціональних гільбертових просторів подається у книзі Неймана<sup>1</sup>.

В зв'язку з тим, що у квантовій механіці ми матимемо справу з функціями, область визначення яких може бути безмежна, вкажемо, що умова квадратичної інтегрувальності двох функцій  $f$  та  $g$  на спільній області їх визначення  $G$ , тобто умова збіжності інтегралів  $\int_G |f|^2 d\tau$ ,

$\int_G |g|^2 d\tau$ , веде до абсолютної збіжності інтеграла  $\int_G fg d\tau$  та до квадратичної інтегрувальності кожної лінійної комбінації цих функцій в тій самій області.

#### Сума та добуток операторів

Сумою та добутком операторів  $L$  та  $M$  називаються відповідно оператори

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

та

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

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

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

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

або символічно

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

Якщо  $f(x) = x$ , то  $LM - ML = 1$ , де одиниця означає одиничний опе-

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

ратор — оператор множення на одиницю. В частинному випадку може бути, що оператор добутку не залежить від порядку множників. Тоді кажуть, що ці оператори комутують (переставляються) між собою. Прикладами таких операторів можуть бути два оператори множення на різні функції від незалежних змінних, диференціювання по двох різних незалежних змінних.

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

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

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

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

і далі

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

за визначенням оператора  $L^+$ .

Тобто,

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

Порівнюючи цей вираз з означенням спряженого оператора, маємо

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

Нехай два оператори  $L$  і  $K$  мають ядра

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

Запишемо добуток:

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

Тоді, оскільки

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

маємо

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

або, ввівши позначення

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

можемо записати

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

Звідси випливає, що добуток  $KL$  має ядро, визначене формулою (1.14).

Якщо оператори діють на функції дискретної змінної, то відповідно

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

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

Оскільки

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

маємо

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

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

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

Коли для деякого оператора  $L$  мають місце рівності

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

тобто

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

то такий оператор називають унітарним.

## § 2. Власні значення та власні функції операторів

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

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

для самоспряженого оператора  $L$  при граничних умовах, які задовольняються при  $\psi = 0$ . Сформульована однорідна проблема має нетривіальні розв'язки, взагалі кажучи, лише при деяких значеннях параметра  $\lambda$ . Сукупність цих особливих значень  $\lambda$  ми будемо називати спектром оператора  $L$ . Кожне з цих значень  $\lambda$  називається власним значенням оператора  $L$ , а відповідні розв'язки рівняння (2.1) називаються власними функціями<sup>1</sup>. Спектр власних значень може бути дискретним рядом чисел  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  або задаватись всіма числами з деякого інтервалу. В першому випадку ми будемо говорити про дискретний спектр власних значень, а в другому про суцільний (неперервний) спектр.

Можна показати, що коли власне значення  $\lambda$  належить до дискретного спектра, то рівняння (2.1) має розв'язок, для якого  $\int \overline{\psi}\psi d\tau$ , взятий по всій області зміни незалежних змінних, збігається. Для власних

<sup>1</sup> В математичній літературі прийняті дещо інші назви та означення.

функцій неперервного спектра ця теорема не має місця і  $\int \bar{\psi} \psi d\tau$ , взагалі кажучи, розбіжний.

Спектр власних значень самоспряженого оператора повністю вичерпується поданими вище характеристиками.

Доведемо, що власні значення самоспряженого оператора є дійсними числами. Розглянемо рівняння (2.1) для певного власного значення та відповідної власної функції. Помножимо обидві частини рівності на  $\bar{\psi}$  та проінтегруємо по всій області зміни аргументів. В результаті дістанемо:

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

або

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

Для доведення того, що  $\lambda$  — дійсне число, досить показати, що уявна частина чисельника у виразі для  $\lambda$  дорівнює нулеві, а це впливає з умови самоспряженості оператора  $L$ :

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

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

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

Тому в далішому ми будемо розглядати лише лінійні самоспряжені оператори.

#### Ортогональність та нормування власних функцій

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

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

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

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

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

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

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

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

при  $n \neq m$ .

Одержане співвідношення носить назву умови ортогональності.

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

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

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

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

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

З лінійності основного рівняння (2.1) випливає, що коли

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

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

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

теж є розв'язком для того самого власного значення.

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

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

$$\psi_2 = a_{21} \psi_{n1} + a_{22} \psi_{n2}$$

і знайдемо коефіцієнти з рівнянь

$$\int \bar{\psi}_2 \psi_2 d\tau = \int (\bar{a}_{21} \bar{\psi}_{n1} + \bar{a}_{22} \bar{\psi}_{n2}) (a_{21} \psi_{n1} + a_{22} \psi_{n2}) d\tau = 1,$$

$$\int \bar{\psi}_1 \psi_2 d\tau = \int \bar{\psi}_1 (a_{21} \psi_{n1} + a_{22} \psi_{n2}) d\tau = 0.$$

Далі створимо комбінацію

$$\psi_3 = a_{31} \psi_{n1} + a_{32} \psi_{n2} + a_{33} \psi_{n3}$$

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

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

Продовжуючи цю процедуру, ми знайдемо нормовані та ортогональні функції

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

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

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

де

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

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

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

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

Маємо

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

або

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

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

Це рівняння дає умову, якій треба підпорядкувати коефіцієнти перетворення.

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

Розглянемо тепер випадок суцільного спектра власних значень.

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

Запишемо рівняння на власні значення та власні функції у вигляді

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

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

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

Введемо так званий власний диференціал:

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

Тоді

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

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

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

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

$$\int d\tau \left\{ \overline{\Delta\psi(x, \lambda_2)} L\Delta\psi(x, \lambda_1) - [\overline{L\Delta\psi(x, \lambda_2)}] \Delta\psi(x, \lambda_1) \right\} =$$

$$= \int d\tau \int_{\lambda_1}^{\lambda_1 + \Delta\lambda_1} \int_{\lambda_2}^{\lambda_2 + \Delta\lambda_2} (\lambda - \mu) \bar{\psi}(x, \mu) \psi(x, \lambda) d\lambda d\mu. \quad (2.18)$$

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

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

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

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

Таким чином, якщо інтервали не перекриваються, власні диференціали ортогональні<sup>1</sup>.

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

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

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

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

де числа  $\lambda_1$  та  $\lambda_2$  вибрані так, що інтервал  $\Delta\lambda$  лежить всередині відтинку  $(\lambda_1, \lambda_2)$ , бо, на підставі доведеної ортогональності власних диференціалів для різних інтервалів, цей додаток дорівнює нулеві. Тоді маємо

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

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

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

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

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

Об'єднаємо формули (2.19) і (2.22):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Введемо позначення

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

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

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

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

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

$$\int \overline{\psi(x, \lambda')} \psi(x, \lambda) d\tau = \delta(\lambda' - \lambda). \quad (2.28)$$

Формула (2.28) може бути спільною для дискретного і неперервного спектрів, якщо в першому випадку  $\delta$ -функцію дискретного аргументу ототожнити із символом Кронекера  $\delta_{\lambda\lambda'}$ .

#### Дельта-функція Дірака

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

<sup>1</sup> Створення апарату узагальнених функцій стимулювалось їх фізичним застосуванням. Першими роботами в цьому напрямку були роботи Н. М. Гюнтера, у яких невідомими були не функції точки, а функції області. Дальші кроки були зроблені С. Л. Соболевим. Систематична теорія знайшла розвиток в роботах французького математика Л. Шварца.

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

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

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



Одним з можливих конкретних представлень  $\delta$ -функції може бути вираз її через множник Діріхле:

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

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

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

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

Наведемо без виведення деякі прості властивості  $\delta$ -функції<sup>1</sup>

$$\delta(x) = \delta(-x); \delta'(x) = -\delta'(-x); x\delta(x) = 0; x\delta'(x) = -\delta(x);$$

$$\delta(ax) = \frac{\delta(x)}{a} (a > 0); \delta(x^2 - a^2) = (2a)^{-1} [\delta(x - a) + \delta(x + a)] (a > 0);$$

$$\int \delta(a - x) \delta(x - b) dx = \delta(a - b), f(x) \delta(x - a) = f(a) \delta(x - a). \quad (2.30)$$

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

#### Повні (замкнені) системи функцій

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

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

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

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

<sup>1</sup> Виведення див. Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, 1957. Д. Иваненко, А. Соколов, Классическая теория поля, ГИТТЛ, 1949.

Враховуючи ортогональність власних функцій  $\psi_k$ , маємо

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

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

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

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

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

Отже, для будь-якого  $n$

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

Якщо для довільної функції з інтегровальним квадратом має місце рівність

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

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

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

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

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

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

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

де  $a_n$  та  $b_n$  — відповідні коефіцієнти розкладу. Формула (2.37) має силу як у випадку простих власних значень оператора, по власних функціях

якого виконується розклад, так і у випадку кратних власних значень, тільки треба записати її більш детально

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

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

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

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

Умова замкненості веде до розкладу

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

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

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

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

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

Тоді

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

або, за визначенням інтегральної суми<sup>1</sup>,

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

Притому з (2.40) випливає, що

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

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

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

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

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

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

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

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

### § 3. Канонічне перетворення

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

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

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

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

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

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

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

<sup>1</sup> Розклад у більш загальному випадку, коли функція  $F(x, \lambda)$  не володіє використаними властивостями, записується за допомогою формалізму інтегралів Стильтьєса (див., наприклад, В. А. Фок, Начала квантовой механики, Кубуч, Л., 1932).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

де коефіцієнти розкладу

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

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

і підставляючи цей розклад у (3.4), одержуємо:

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

де

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

де під  $\lambda$  можна розуміти власні значення як дискретного, так і неперервного спектра.

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

## Оператор канонічного перетворення

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

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

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

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

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

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

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

якщо  $\lambda$  неперервна величина (суцільний спектр).

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

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

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

Отже, маємо

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

звідки випливає, що

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

З другого боку, згідно з (3.9),

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

отже,

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

і

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

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

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

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

У  $\lambda$ -представленні цей оператор діє так, що

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

Використовуючи те, що

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

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

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

Звідси, при порівнянні з (3.17), одержуємо

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

Таким чином, перетворення функцій

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

завжди зв'язане з перетворенням операторів (3.19).

#### Унітарні інваріанти

Як ми бачимо, перехід від одних незалежних змінних до інших виконується за допомогою унітарного перетворення. Унітарне перетворення зв'язує між собою два різні представлення одного і того ж оператора. Отже, вигляд оператора даної фізичної величини визначатиметься властивостями самої величини неоднозначно, а лише з точністю до унітарного перетворення<sup>1</sup>. Але якщо реальні фізичні величини, їх значення, співвідношення між ними повинні виражатися на базі математичного апарату квантової механіки через оператори фізичних величин і функції, на які діють оператори, то, оскільки фізичні властивості не можуть містити довільних перетворень, вони повинні відображатись такими виразами, які є інваріантами по відношенню до довільних унітарних перетворень. На мові унітарних інваріантів повинні формулюватись всі результати квантової механіки, які мають безпосередній фізичний зміст і можуть бути експериментально встановлені. Так, унітарним інваріантом є властивість самоспряженості операторів.

Дійсно, запишемо коротко формулу (3.19)

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

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

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

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

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

Здійснюючи канонічне перетворення

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

одержимо

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

або, оскільки  $S^+S = 1$ , то

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

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

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

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

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

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

є унітарним інваріантом.

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

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

є теж унітарним інваріантом.

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

#### § 4. Квантово-механічний опис стану системи

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

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

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

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

(очевидно, коли  $\lambda$  належить до суцільного спектра, власну функцію у формулі заступає власний диференціал).

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

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

$\psi$ -функцію, що описує стан системи, ми будемо називати хвильовою функцією. Отже, якщо хвильова функція є власною функцією опера-

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

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

Припустімо, що ми розглядаємо ідеальний ансамбль з невзаємодіючих екземплярів досліджуваної мікросистеми, тотожних між собою, і що всі вони перебувають в одному і тому ж стані  $\psi$  — так званий чистий ансамбль квантової механіки. *Статистичний постулат полягає в тому, що коли ми будемо на кожному елементі ансамблю вимірювати одну і ту ж саму величину  $L$ , то вимірювання дадуть, взагалі кажучи, різні результати  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ , але середнє значення матиме цілком певну величину, незалежну від числа елементів у ансамблі, коли це число досить велике. Це середнє значення і буде середнім значенням величини  $L$  у стані, що описується хвильовою функцією  $\psi$ .*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Звідси одержуємо

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

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

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

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

$$\sum_k w_k \lambda_k + \int w(\lambda) \lambda d\lambda, \quad (4.6)$$

де  $w_k = w(\lambda_k)$  — імовірність того, що випадкова величина  $L$  має значення  $\lambda_k$ , а  $w(\lambda) d\lambda$  — імовірність того, що випадкова величина лежить в інтервалі  $\lambda, \lambda + d\lambda$  ( $w(\lambda)$  — густина імовірності).

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

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

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

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

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

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

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

Таким чином, для знаходження імовірності для величини  $L$  мати в стані  $\psi$  якийсь одне з можливих значень  $\lambda$ , треба хвильову функцію, що описує стан системи (якщо вона дана не в  $\lambda$ -представленні), ви-

разити в змінних  $\lambda$ ; тоді квадрат модуля відповідного коефіцієнта розкладу визначить цю імовірність.

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

З загальної формули для коефіцієнтів розкладу маємо в цьому разі

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

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

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

#### Незалежні змінні. Комутативність операторів

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

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

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

$$\begin{aligned} L\psi &= \lambda\psi, \\ M\psi &= \mu\psi. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} ML\psi(x, \lambda, \mu) &= \lambda M\psi(x, \lambda, \mu) = \lambda\mu\psi(x, \lambda, \mu), \\ LM\psi(x, \lambda, \mu) &= \mu L\psi(x, \lambda, \mu) = \lambda\mu\psi(x, \lambda, \mu), \end{aligned}$$

тобто

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

Візьмемо тепер довільну функцію  $\psi(x)$  з інтегрувальним квадратом.

Для неї, в силу повноти (замкненості) системи функцій  $\psi(x, \lambda, \mu)$ , має місце розклад

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

Застосуємо оператори  $LM$  та  $ML$ :

$$\begin{aligned} LM\psi(x) &= \sum_{\lambda, \mu} c(\lambda, \mu) LM\psi(x, \lambda, \mu), \\ ML\psi(x) &= \sum_{\lambda, \mu} c(\lambda, \mu) ML\psi(x, \lambda, \mu) \end{aligned} \quad (4.11)$$

та припустимо, що ряди в правих частинах збігаються.

Тоді одержимо

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

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

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

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

оператор  $M$  та використаємо комутативність  $M$  і  $L$ :

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

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

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

де

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

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

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

яка буде задовольняти рівнянню

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

Для цього підставимо (4.15) в (4.16):

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

та використаємо (4.14).

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

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

число рівнянь в якій  $N(\lambda)$  дорівнює кратності власного значення  $\lambda$ . Умовою сумісності цих рівнянь є рівність нулю детермінанта системи, яка дає нам рівняння для  $\mu$  степеня  $N(\lambda)$ . Для кожного кореня цього рівняння  $\mu_1, \dots, \mu_N$  відшукуються невідомі коефіцієнти  $c_i(n)$ , де  $i = 1, \dots, N(\lambda)$ . Функції

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

будуть спільними власними функціями операторів  $L$  та  $M$ . Якщо оператор  $L$  має чисто дискретний спектр, так що система функцій  $\psi(x, \lambda, n)$  є повною, то і система функцій  $\psi(x, \lambda, \mu_i)$  теж буде повною<sup>1</sup>.

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

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

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

## Розділ II

### ДИНАМІЧНІ ЗМІННІ. ЕВОЛЮЦІЯ СТАНУ СИСТЕМИ В ЧАСІ

#### § 5. Канонічна спряженість. Вигляд операторів механічних величин

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

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

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

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

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

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

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

і входить у відомі канонічні рівняння Гамільтона:

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

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

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

або

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

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

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

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

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

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

$$[q_k, q_l] = 0, \quad [p_k, p_l] = 0, \quad [p_k, q_l] = \delta_{kl}. \quad (5.7)$$

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

Дужки Пуассона мають, як легко перевірити, такі властивості:

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

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

де  $\alpha$  — величина, незалежна від  $q_k$  та  $p_k$ ,

$$[(A_1 + A_2), B] = [A_1, B] + [A_2, B],$$

$$[A_1 A_2, B] = [A_1, B] A_2 + A_1 [A_2, B],$$

$$[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0. \quad (5.8)$$

Будемо виходити з того, що в квантовій механіці теж повинне існувати співвідношення, або, краще, форма зв'язку між операторами, яка відіграє роль, аналогічну до ролі дужок Пуассона в механіці класичній. Шукати цей квантовий аналог дужок Пуассона, або, коротше кажучи, — квантові дужки Пуассона, які дадуть правило визначення операторів «канонічно спряжених» величин, будемо за методом Дірака<sup>1</sup>. Припустимо, що властивості класичних дужок Пуассона (5.8) є одночасно властивостями квантових дужок і знайдемо на підставі цього припущення вигляд останніх. Запишемо:

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

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

де під величинами  $A_1, A_2, B$  в першій формулі, так само як під величинами  $A, B_1, B_2$  у другій, ми будемо розуміти оператори, які, взагалі кажучи, не комутують між собою. В зв'язку з цим, наприклад, порядок

<sup>1</sup> Див. П. Дірака, Основы квантовой механики, М.—Л., 1937, або новий переклад П. А. М. Дірака, Принципы квантовой механики, § 21, Физматгиз, 1960.

чергування операторів  $A_1$  та  $A_2$  будемо брати таким, яким він взятий у формулі (5.9) ( $A_1$  завжди зліва від  $A_2$ ).

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

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

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

З тотожної рівності одержаних виразів випливає умова:

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

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

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

де  $\alpha$  — звичайне стале число.

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

Оскільки

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

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

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

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

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

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

#### Оператори для координат та імпульсів частинки

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

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

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

$$[x_k, x_l] = 0,$$



тобто

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

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

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

маємо з (5.7)

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

звідки

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

бо під оператором  $\delta_{ki}$  треба розуміти оператор множення на 1 при  $k = i$  (одичний або тотожний оператор) або оператор множення на 0 при  $k \neq i$  (оператор анулювання). Аналогічно залишемо:

$$\frac{i}{\hbar} (p_y y - y p_y) \psi = \psi, \quad (5.20a)$$

$$\frac{i}{\hbar} (p_z z - z p_z) \psi = \psi.$$

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

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

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

$$p'_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + Q_x, \quad p'_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} + Q_y, \quad (5.22)$$

$$p'_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} + Q_z,$$

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

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

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

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

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

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

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

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

Оскільки  $\psi'$  є довільна функція, можемо в операторному сенсі написати:

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

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

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

Зробимо тепер для функції  $\psi'$  підстановку

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

і обчислимо вираз

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

Порівнюючи з формулою (5.26), маємо

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

або

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

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

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

де

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

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

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

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

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

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

Обчислимо тепер дію на функцію  $\psi$  оператора

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

Маємо

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

тобто в операторній символічній формі:

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

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

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

або

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

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

#### Загальні умови, що накладаються на хвильові функції

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

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

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

<sup>1</sup> В такому формулюванні ця умова має місце, коли потенціальна енергія є скінченною в цьому просторі (див. далі).

#### Власні значення та власні функції операторів імпульсу

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

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

Розв'язки цих рівнянь очевидні:

$$\psi_1 = c_1(y, z) e^{\frac{i}{h} x p_1}, \quad \psi_2 = c_2(z, x) e^{\frac{i}{h} y p_2}, \quad \psi_3 = c_3(x, y) e^{\frac{i}{h} z p_3}. \quad (5.31)$$

Оскільки ніяких обмежень для чисел  $p_1, p_2, p_3$  немає, то спектр власних значень операторів проєкцій імпульсу (або коротше — операторів імпульсів) є непереривний — заповнює весь інтервал від  $-\infty$  до  $+\infty$ . У частинному випадку, коли множники  $c_1, c_2$  і  $c_3$  не залежать від координат (вони можуть, взагалі кажучи, залежати від  $p_1, p_2, p_3$ ), добуток функцій  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  дає спільний розв'язок усіх трьох рівнянь (5.30):

$$\psi = c e^{\frac{i}{h} (x p_1 + y p_2 + z p_3)}. \quad (5.32)$$

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

$$\psi = c e^{\frac{i}{h} x p}. \quad (5.33)$$

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

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

де

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

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

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

Далі

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

оскільки

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

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

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

Отже, нормована власна функція набере такого вигляду:

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

Узагальнення на тримірний випадок одержується відразу:

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

#### Оператори проекцій моменту імпульсу

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

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

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

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

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

Для цього обчислимо спочатку такі дужки:

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

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

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

Використовуючи в аналогічний спосіб властивості дужок Пуассона, одержимо

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

На основі цих співвідношень:

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

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

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

або, для комутаторів,

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

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

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

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

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

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

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

то маємо

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

Розв'язок цього рівняння очевидний:

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

і з вимоги однозначності випливає, що він повинен бути періодичним по  $\varphi$  з періодом  $2\pi$ , для чого необхідно, щоб

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

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

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

#### Оператор Гамільтона

Продовжуючи використання аналогії з класичною механікою, ми можемо передбачати, що в квантовій механіці повинен бути оператор, роль якого аналогічна ролі функції Гамільтона у механіці класичній.

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

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

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

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

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

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

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

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

Оператор  $H$  ми і будемо називати оператором Гамільтона.

Рівняння на власні функції та власні значення оператора Гамільтона

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

або, в розгорнутому вигляді,

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

носить назву рівняння Шредінгера. Власні значення  $E$  в цьому рівнянні, поданому вперше Шредінгером у 1926 році<sup>1</sup>, є власними значеннями повної енергії частинки в станах, що описуються відповідними розв'язками  $\psi$ .

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

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

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

Цей оператор, який ми будемо називати оператором кінетичної енергії,

має тільки додатні власні значення, оскільки оператор Лапласа, як легко показати, має тільки від'ємні власні значення.

Спільна власна функція всіх трьох складових імпульсу

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

буде власною функцією оператора  $T$  для власного значення  $\tau$

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

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

#### Деякі загальні властивості рівняння Шредінгера

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

Коли поле  $U(x, y, z)$  скінченне у всьому просторі, хвильова функція теж повинна бути скінченною. Коли поле  $U(x, y, z)$  в деякій окремій точці обертається в безмежність, то ця точка може бути особливою для  $\psi$ , але треба, щоб збігався інтеграл від квадрата модуля  $\psi$  по об'єму навколо цієї точки та щоб була скінченною границя, до якої прямує поверхневий інтеграл  $\int(\psi_1 \nabla \psi_2 - \psi_2 \nabla \psi_1) d\sigma$ , взятий по поверхні сфери навколо цієї точки, при прямуванні радіуса сфери до нуля ( $\psi_1$  та  $\psi_2$  — розв'язки рівняння Шредінгера для різних власних значень енергії). Остання вимога пов'язана з ортогональністю власних функцій, що відповідають різним власним значенням<sup>1</sup>.

Нехай силове поле  $U(x, y, z)$  зникає на безмежності ( $U(\infty) = 0$ )<sup>2</sup>. У стаціонарних станах неперервного спектра рух частинки є необмеженим, оскільки в цьому випадку  $\int |\psi|^2 d\tau$  розбігається. У віддалених областях простору в нашому випадку наявністю поля можна нехтувати і розглядати частинку як вільну. Ми знаємо, що для вільної частинки власні значення енергії є додатні. Звідси робимо висновок: спектр від'ємних власних значень  $E < 0$  у полі, що зникає на безмежності, може бути лише дискретним (стани з обмеженим рухом). Нехай  $U_{\min}$  є мінімальним значенням функції  $U(x, y, z)$ . Оскільки гамільтоніан

<sup>1</sup> Умова існування інтегралів в обох частинах рівності (2.5) для випадку

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

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

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

є сумою операторів кінетичної енергії  $T$  і потенціальної енергії  $U(x, y, z)$ , середнє значення енергії в довільному стані дорівнює сумі

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

де  $c$  постійна. Виконуючи ще раз перетворення інверсії, одержимо

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

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

Користуючись методом доведення від супротивного, легко довести, що в одномірному випадку всі енергетичні рівні дискретного спектра не вироджені. Дійсно, нехай  $\psi_1$  і  $\psi_2$  — дві різні власні функції рівняння

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

що відповідають одному і тому ж значенню енергії  $E$  з дискретного

спектра. Оскільки  $\psi_1$  та  $\psi_2$  задовольняють одному і тому ж рівнянню, ми одержимо

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

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

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

після інтегрування знайдемо

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

Оскільки функції  $\psi_1$  і  $\psi_2$  обертаються в нуль на нескінченності, то маємо, що

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

або

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

Звідси, інтегруючи по  $x$ , одержуємо

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

тобто функції  $\psi_1$  та  $\psi_2$  співпадають з точністю до сталого множника, що й треба було довести.

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

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

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

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

В області енергій  $0 < E < U_0$  спектр буде неперервним, а рух частинки — інфінітним в бік додатних  $x$ . Власні значення енергії цієї частини спектра теж невироджені, бо для доведення рівності (5.61) досить того, щоб функції  $\psi_1$  та  $\psi_2$  обертались в нуль, хоч би на одній нескінченності, в даному випадку на  $x \rightarrow -\infty$ . При  $E > U_0$  спектр неперервний, рух — інфінітний в обидва боки, а всі рівні — двократні. Останнє легко встановити, розглядаючи розв'язки асимптотичного рівняння Шредінгера при великих від'ємних  $x$ .

## § 6. Нерівності Гейзенберга

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

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

Запишемо середні значення квадратів відхилення величини від її середнього значення:

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

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

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

Зауважимо, що оскільки  $\alpha$  є самоспряженим оператором, то

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

Аналогічно, перетворюючи інтеграл з  $\beta^2$ , одержуємо

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

Згідно з нерівністю Буняковського—Шварца<sup>1</sup>, для двох будь-яких функцій  $f_1, f_2$ , для яких інтеграли  $\int \bar{f}_1 f_2 d\tau$ ,  $\int |f_1|^2 d\tau$ ,  $\int |f_2|^2 d\tau$  існують,

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

В нашому випадку ми можемо записати

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

З самоспряженості  $\alpha$  випливає

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

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

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

Звідси, напевно,

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

Підставляючи в цю нерівність вираз через оператори  $A$  та  $B$

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

одержуємо

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

або

<sup>1</sup> Див. додаток № 2. Див. Н. Weil, Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2 вид., додаток 1.

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

Витягаючи квадратний корінь з обох частин нерівності, маємо остаточно

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

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

Якщо покласти в частинному випадку

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

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

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

або

$$\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}} \sqrt{\overline{(\Delta p_x)^2}} \geq \frac{\hbar}{2},$$

$$\sqrt{\overline{(\Delta y)^2}} \sqrt{\overline{(\Delta p_y)^2}} \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (6.12)$$

$$\sqrt{\overline{(\Delta z)^2}} \sqrt{\overline{(\Delta p_z)^2}} \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Це відомі нерівності Гейзенберга, записані ним вперше у 1927 році<sup>1</sup>. Нерівності Гейзенберга мають місце і тоді, коли  $\psi$ -функція не є квадратично інтегрувальною. Дійсно, для квадратично неінтегрувальної функції  $\overline{(\Delta x)^2} = \infty$ , причому  $\overline{(\Delta p_x)^2}$  дорівнює нулю лише для монохроматичної хвилі де Бройля, яка є власною функцією оператора  $p_x$  для певного значення складової імпульсу  $p_{x1}$  (див. § 5). Значить, коли  $\psi$  не співпадає з монохроматичною хвилею де Бройля, то  $\overline{(\Delta p_x)^2} \neq 0$  і нерівності Гейзенберга задовольняються в тривіальний спосіб. Для хвильової функції, яка є власною функцією оператора  $p_x$ , нерівність Гейзенберга легко доводиться, якщо розглянути спочатку  $\psi$  у вигляді групи хвиль (хвильового пакета), а потім перейти до границі, коли  $\Delta p_x = \hbar \Delta k_x \rightarrow 0$ .

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

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

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

<sup>1</sup> W. Heisenberg, Zs. f. Phys., 43, 172 (1927).

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

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

Цих умов дві:

1.  $\beta\psi = c\alpha\psi$ , де  $c$  константа.

2.  $\frac{\alpha\beta + \beta\alpha}{2} = 0$ .

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

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

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

або

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

звідки

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

Для визначення постійної  $c$  розглянемо хвильову функцію

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

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

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

Нормувальний множник  $D$  обчислюється, як відомо, з виразу

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

Як впливає з форми  $\psi$ ,  $\bar{x} = 0$  і  $\bar{p} = 0$ , і ми одержимо для  $\eta_{11}$

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

Інтегруючи по частинах в інтегралі

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

і використовуючи співвідношення

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

одержимо остаточно

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

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

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

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

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

є кількісною мірою кореляції між величинами  $x$  та  $p$ . Необхідною умовою статистичної незалежності величин  $x$  та  $p$  є рівність нулю величини  $\eta$ . Розглянута нами величина  $\eta_{11}$  є відповідним квантовим аналогом і має зміст міри кореляції

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

## § 7. Зміна стану системи в часі

Для опису зміни стану системи в часі є дві цілком рівноправні можливості. Розглянемо спершу метод, в якому вигляд оператора фізичної величини не змінюється з часом, а від часу залежить лише хвильова функція, що описує стан. Якщо спектр власних значень оператора для всіх  $t$  залишається незмінним, таке представлення можливе і об'грунтоване. Останнє ілюструється простими міркуваннями. Уявімо собі, що в початковий момент часу хвильова функція є власною функцією оператора  $L$  і відповідна величина має певне значення. Взагалі кажучи, в деякий інший момент часу ця величина може мати інше значення. Інакше кажучи, рівняння, якому задовольняла функція  $\psi$  в початковий момент:

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

з певним  $\lambda$ , в інший момент часу цією функцією вже не задовольняється. Якщо математична форма оператора залишається з часом незмінною, то єдина можливість змін полягає у залежності хвильової функ-

ції від часу. Залежність хвильової функції від часу будемо відзначати, записуючи  $t$  як її аргумент:  $\psi(x, t)$ . Еволюцію стану системи в часі можна тоді символічно записати так:

$$\psi(x, t) = S(t) \psi(x, 0), \quad (7.1)$$

де  $S(t)$  деякий оператор, що непереривно залежить від  $t$  і задовольняє умові  $S(0) = 1$ .

Фізично важливою умовою, що впливає з статистичного постулату та статистичного змісту хвильової функції, є незалежність від часу умови нормування. Для забезпечення цієї умови оператор  $S(t)$  повинен мати особливі властивості. Дія оператора  $S$ , взагалі кажучи, перетворює функцію  $\psi(x, 0)$  на нову функцію:  $\psi' = \psi(x, t)$ , і ми можемо записати з визначення спряженого оператора, що

$$\int \bar{g} S \psi(x, 0) d\tau = \int \overline{S^+ g} \psi(x, 0) d\tau. \quad (7.2)$$

Звідси, покладаючи  $g = S\psi(x, 0)$ , маємо

$$\int S \psi(x, 0) S \psi(x, 0) d\tau = \int \overline{S^+ S} \psi(x, 0) \psi(x, 0) d\tau,$$

або в зв'язку з (7.1)

$$\int \overline{\psi(x, t)} \psi(x, t) d\tau = \int \overline{[S^+ S \psi(x, 0)]} \psi(x, 0) d\tau. \quad (7.3)$$

Отже, для того, щоб нормувальний інтеграл був незмінним з часом, треба, щоб оператор  $S$  був унітарним ( $S^+ S = 1$ ).

Розглянемо тепер другий спосіб представлення, коли від часу залежить форма оператора, а хвильова функція весь час залишається незмінною. Оператори в цьому представленні будемо позначати  $L_t = L(t)$ .

За загальною теорією представлень ми можемо твердити, що унітарному перетворенню функцій

$$\psi(x, 0) = S^+ \psi(x, t) \quad (7.4)$$

відповідає унітарне перетворення операторів

$$L_t = S^+ L S. \quad (7.5)$$

Легко бачити, що рівняння

$$\psi'(x, t) = L \psi(x, t), \quad (7.6)$$

$$\psi'(x, 0) = L_t \psi(x, 0)$$

еквівалентні і одне може бути одержане з другого в зв'язку з (7.4) і (7.5).

Таким чином, у другому представленні оператор фізичної величини змінюється з часом за математичною формою. Інакше кажучи, в різні моменти часу одна і та сама фізична величина описується, по суті, різними операторами, в той час коли функція, на яку діє оператор, залишається незмінною (вона може містити час лише як параметр).

В першому представленні від часу залежить математична форма функції, а в другому математична форма оператора фізичної величини. Перше представлення називається шредингерівським, а друге гейзенбергівським.

Спираючись на гейзенбергівський метод представлення операторів, ми можемо визначити оператор швидкості зміни величини  $L$  як похідну по часу оператора  $L_t$ . Обчислимо похідну від  $L_t$ :

$$\frac{dL_t}{dt} = \dot{S}^+ L S + S^+ \frac{\partial L}{\partial t} S + S^+ L \dot{S}, \quad (7.7)$$

де врахована можлива явна залежність  $L$  від часу. Для того, щоб знайти оператор похідної в незмінній з часом формі, треба в (7.7) виконати обернене перетворення, тобто

$$\frac{dL}{dt} = S \frac{dL_t}{dt} S^+ = S S^+ L S S^+ + S S^+ \frac{\partial L}{\partial t} S S^+ + S S^+ L \dot{S} S^+,$$

звідки

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + S S^+ L + L S S^+. \quad (7.8)$$

Диференціюючи по часу умову унітарності оператора  $S$  ( $S S^+ = 1$ )

$$S \dot{S}^+ + \dot{S} S^+ = 0, \quad \dot{S} S^+ = -S \dot{S}^+$$

і вводячи позначення  $i \dot{S} S^+ = \frac{H^*}{\hbar}$ , маємо

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (H^* L - L H^*) = \frac{\partial L}{\partial t} + [H^*, L]. \quad (7.9)$$

Легко бачити, що введений оператор  $H^*$  — самоспряжений. Дійсно,

$$(i \hbar \dot{S} S^+)^+ = -i \hbar S \dot{S}^+ = i \hbar \dot{S} S^+.$$

Застосовуючи тепер формулу (7.9) для випадку  $L = H$ , де  $H$  — оператор Гамільтона, явно не залежний від часу, одержимо

$$\frac{dH}{dt} = \frac{i}{\hbar} (H^* H - H H^*).$$

Закон збереження енергії тоді формулюється так:

$$H^* H - H H^* = 0. \quad (7.10)$$

Це співвідношення буде виконуватись незалежно від конкретного вигляду оператора Гамільтона, тобто для різних систем, лише тоді, коли  $H^*$  буде просто функцією від  $H$ . Залишаючи в теорії  $H^* = f(H)$ , ми, порівнюючи результати теорії з досвідом, переконуємось, що повинно бути  $H^* = f(H) = H$ . Таким чином, оператор похідної остаточно набуває вигляду

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (H L - L H) = \frac{\partial L}{\partial t} + [H, L]. \quad (7.11)$$

Це так звані квантові рівняння руху, що при записі через символ дужок Пуассона співпадають за зовнішньою формою з виразом для похідної по часу в класичній механіці.

Коли б ми відразу по аналогії з класичною теорією поклали в (7.10)  $H^* = H$ , то ми могли б вивести закон збереження енергії при гамільтоніані, явно не залежному від часу.

Таким чином, можемо твердити, що

$$i \hbar \dot{S} S^+ = H. \quad (7.12)$$



Якщо оператор Гамільтона не залежить явно від часу, то це рівняння має розв'язок:

$$S(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \quad (7.13)$$

Зауважимо далі, що, за визначенням оператора  $S(t)$ ,

$$S(t_1)S(t_2) = S(t_1 + t_2)$$

і, зокрема,

$$S(t)S(-t) = S(0) = 1.$$

Звідси для  $H$ , незалежного від часу, маємо

$$S^+(t) = S^{-1}(t) = S(-t) = e^{\frac{i}{\hbar} H t}.$$

#### Хвильове рівняння

Запишемо знову закон зміни хвильової функції з часом через оператор  $S(t)$ .

$$\psi(x, t) = S(t)\psi(x, 0). \quad (7.1)$$

Цей закон зміни можна записати за допомогою оператора Гамільтона у формі рівняння відносно функції  $\psi(x, t)$ . Дійсно, продиференціюємо по часу рівність (7.1)

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \dot{S}\psi(x, 0),$$

або

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \dot{S}S^+\psi(x, t).$$

Замінюючи  $\dot{S}S^+$  згідно з (7.12), одержуємо

$$H\psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \quad (7.14)$$

Це так зване хвильове рівняння, або рівняння Шредингера, що містить час, яке описує еволюцію стану системи в часі<sup>1</sup>.

Зауважимо, що ми можемо записати квантовий аналог канонічних рівнянь Гамільтона. Дійсно, використаємо знайдені раніше вирази

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

де  $f$  є функцією координат частинки  $f(x, y, z)$ , а  $L$  — оператор, який є сумою членів вигляду  $a_n p_x^n$ , де  $a_n$  — коефіцієнти, незалежні від координати  $x$ . Якщо оператор Гамільтона  $H$  має вигляд

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

<sup>1</sup> Оскільки (7.12) є постулатом, який стверджується досвідом, то і рівняння (7.14) є постульованим, а не виведеним. Хвильове рівняння (7.14) входить в комплекс основних припущень квантової механіки, на якому будується вся теорія, і не може бути виведеним в звичайному розумінні цього слова.

то

$$\frac{\partial H}{\partial x} = [p_x, H], \quad \frac{\partial H}{\partial p_x} = -[x, H],$$

або, за квантовими рівняннями руху,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x}, \quad \frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}.$$

Аналогічні рівняння мають місце і для інших складових, отже,

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_{x_i}}, \quad \frac{dp_{x_i}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_i} \quad (i = 1, 2, 3).$$

#### Реалізація гейзенберґівського представлення. Стационарні стани

Побудова такого представлення операторів, у якому математична форма оператора фізичної величини залежить від часу, може бути фактично здійснена в такий спосіб.

Розглянемо розв'язки хвильового рівняння (7.14)  $\psi_n(x, t)$ , які задовольняють початковим умовам

$$\psi_n(x, 0) = \psi_n(x), \quad (7.15)$$

де система функцій  $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots, \psi_n(x), \dots$  є ортонормована і замкнена. Можна довести, що система розв'язків хвильового рівняння  $\psi_1(x, t), \psi_2(x, t), \dots, \psi_n(x, t), \dots$  теж буде ортонормованою і замкненою для всякого моменту часу  $t$ .

Нехай  $\psi(x, 0)$  є хвильова функція, що описує початковий стан досліджуваної системи. Згідно з умовами, зазначеними вище, цю функцію можна розкласти по системі «початкових умов»  $\psi_n(x)$

$$\psi(x, 0) = \sum_n c(n) \psi_n(x). \quad (7.16)$$

Тоді стан системи в довільний момент  $t$  можна представити як розклад по системі розв'язків хвильового рівняння, підпорядкованих цим початковим умовам,

$$\psi(x, t) = \sum_n c(n) \psi_n(x, t), \quad (7.17)$$

причому  $c(n)$  є ті самі коефіцієнти, що і у (7.16). Коли ми за систему функцій (7.15) прийmemo систему власних функцій оператора механічної величини, то, як відомо,  $c(n)$  треба розглядати як хвильову функцію у  $n$ -представленні, тобто в такому представленні, у якому за незалежну змінну обрана величина  $n$  (див. канонічне перетворення). Отже,  $c(n)$  є хвильовою функцією системи як у початковий момент часу, так і в будь-який інший. У змінних  $n$  залежність стану системи від часу подається не змінною хвильовою функцією, а змінною форми оператора. Ми можемо знайти матрицю (або ядро) деякого оператора  $L$  в цих нових змінних:

$$(n|L_t|n') = \int \bar{\psi}_n(x, t) L \psi_{n'}(x, t) dx. \quad (7.18)$$

Матриця  $(n|L_t|n')$  дає оператор  $L_t$ , форма якого залежить від часу. З попередніх формул можна знайти ядро оператора  $S(t)$ , який

перетворює хвильову функцію початкового стану у хвильову функцію в даний момент часу. Дійсно, з (7.16) маємо, що

$$c(n) = \int \bar{\psi}_n(x') \psi(x', 0) dx'.$$

Підставляючи у (7.17), одержимо

$$\psi(x, t) = \int \left( \sum_n \bar{\psi}_n(x') \psi_n(x, t) \right) \psi(x', 0) dx'.$$

Звідси випливає, що ядро оператора  $S$  визначається формулою

$$S(x, x', t) = \sum_n \bar{\psi}_n(x') \psi_n(x, t). \quad (7.19)$$

Те, що ми записували всі формули у такому вигляді, який відповідає дискретній сукупності функцій «початкових умов»  $\psi_n(x)$ , не має значення. Аналогічні міркування мають місце, якщо роль початкових умов відіграють власні функції оператора з неперервним спектром. Розглянемо тепер конкретний випадок, коли за систему функцій  $\psi_n(x)$  взято власні функції оператора енергії розглядуваної системи  $H$  і припустимо, що  $H$  не залежить від часу. Спільні розв'язки хвильового рівняння і рівняння на власні значення та власні функції оператора енергії в кожний момент часу, як легко перевірити, мають вигляд

$$\psi_n(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(x), \quad (7.20)$$

де  $\psi_n(x) = \psi_n(x, 0)$  є розв'язок рівняння Шредінгера

$$H\psi_n(x) = E_n \psi_n(x).$$

Матричне представлення оператора  $L_t$  тоді буде

$$(n|L_t|n') = e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{n'})t} \int \bar{\psi}_n(x) L \psi_{n'}(x) d\tau = e^{i\omega_{nn'}t} (n|L|n'), \quad (7.21)$$

де  $\omega_{nn'}$  — борівська частота,  $\omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}$ , а  $(n|L|n')$  — звичайний матричний елемент оператора  $L$  у шредінгерівському представленні — тобто обрхований за допомогою власних функцій оператора  $H$ , незалежних від часу  $\psi_n(x) = \psi_n(x, 0)$ .

У 1925 р. Гейзенберг, незалежно від Шредінгера і Дірака, розвинув квантову механіку у матричній формі<sup>1</sup>. В цій формі теорії фізичним величинам приводились у відповідність не оператори, а матриці вигляду (7.21) — гейзенбергівські матриці. В зв'язку з цим представлення операторів, у якому залежність від часу покладено на вигляд самого оператора, й називають гейзенбергівським представленням.

Хвильові функції (7.20) описують стани особливого типу. Дійсно, функції (7.20) є спільними розв'язками хвильового рівняння і рівняння Шредінгера, тобто для будь-якого моменту часу є власними функціями оператора енергії для фіксованого власного значення  $E_n$ . Таким чином, ці функції описують стани, у яких енергія весь час зберігає стале значення, і виражають закон збереження енергії. Стани з певною енергією, що описуються хвильовими функціями вигляду

<sup>1</sup> W. Heisenberg, Zs. f. Phys. 33, 879 (1925); M. Born, W. Heisenberg a. P. Jordan, Zs. f. Phys. 35, 557 (1925).

$$\psi_n(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(x); \quad H\psi_n(x) = E_n \psi_n(x),$$

ми будемо називати стаціонарними станами системи з гамільтоніаном  $H$ .

#### Зміна середніх значень в часі

Будемо розглядати представлення Шредінгера, у якому математична форма операторів залишається з часом незмінною, а зміна стану системи з часом описується залежною від часу функцією  $\psi(x, t)$ , причому, як ми знаємо, ця функція  $\psi(x, t)$  повинна бути розв'язком хвильового рівняння

$$H\psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0.$$

Запишемо вираз для середнього значення величини, що описується оператором  $L$  в стані з хвильовою функцією  $\psi(x, t)$ :

$$\bar{L} = \frac{\int \bar{\psi}(x, t) L \psi(x, t) d\tau}{\int \bar{\psi}(x, t) \psi(x, t) d\tau}. \quad (7.22)$$

Як ми показали раніше, унітарність оператора  $S(t)$  забезпечує незмінність з часом інтеграла нормування, що стоїть в знаменнику формули для  $\bar{L}$ .

Отже, коли функція  $\psi$  в початковий момент була нормована, то знаменник у (7.22) весь дальший час залишається рівним одиниці. Щоб знайти закон зміни середніх значень з часом, треба дослідити чисельник у формулі (7.22). Припускаючи, що  $\psi$  нормована, маємо

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \frac{d}{dt} \int \bar{\psi} L \psi d\tau = \int \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} L \psi d\tau + \int \bar{\psi} \frac{\partial}{\partial t} (L\psi) d\tau. \quad (7.23)$$

Підставляючи замість  $\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t}$  його вираз з рівняння комплексно спряженого до (7.14)

$$\overline{H\psi} + i\hbar \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = 0, \quad (7.24)$$

одержимо

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\psi} L \psi d\tau = \frac{i}{\hbar} \int \overline{H\psi} L \psi d\tau + \int \bar{\psi} \frac{\partial}{\partial t} (L\psi) d\tau.$$

Перший інтеграл в правій частині перетворимо, використавши самоспряженість  $H$ . Тоді

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int \bar{\psi} L \psi d\tau &= \frac{i}{\hbar} \int \bar{\psi} \left( H - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) L \psi d\tau = \\ &= \frac{i}{\hbar} \int \bar{\psi} \left\{ HL\psi - i\hbar \left( \frac{\partial L}{\partial t} \right) \psi - i\hbar L \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\} d\tau. \end{aligned}$$

Замінюючи знову похідну  $\frac{\partial \psi}{\partial t}$  згідно з хвильовим рівнянням, запишемо остаточно

<sup>1</sup> Ясно, що цей факт теж впливає із хвильового рівняння, бо воно було побудоване з використанням умови унітарності оператора  $S$ . Нагадаємо, що самоспряженість оператора Гамільтона  $H = i\hbar S S^\dagger$  теж зв'язана з унітарністю оператора  $S(t)$ .

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\psi} L \psi d\tau = \int \bar{\psi} \left[ \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HL - LH) \right] \psi d\tau. \quad (7.25)$$

Використовуючи визначення оператора похідної, одержуємо формулу

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\psi} L \psi d\tau = \int \bar{\psi} \frac{dL}{dt} \psi d\tau. \quad (7.26)$$

Похідна від середнього значення дорівнює середньому значенню похідної. Аналогічно доводиться відповідна властивість матричних елементів в гейзенберзькому представленні, тобто

$$\frac{d}{dt} (n | L_t | m) = \left( n \left| \frac{dL_t}{dt} \right| m \right). \quad (7.27)$$

### Матриці

Гейзенберзькі матриці величини, що відповідає оператору  $L$ :

$$(n | L_t | m) = e^{i\omega_{nm}t} (n | L | m), \quad \omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar},$$

мають прості властивості. Оскільки  $(n | L | m)$  — це матричний елемент, незалежний від часу (припускаємо, що  $L$  не містить часу явно), то

$$\left( n \left| \frac{dL_t}{dt} \right| m \right) = i\omega_{nm} (n | L_t | m), \quad (7.28)$$

або для незалежних від часу матричних елементів, після скорочення на спільний множник  $e^{i\omega_{nm}t}$ , одержуємо

$$\left( n \left| \frac{dL}{dt} \right| m \right) = i\omega_{nm} (n | L | m). \quad (7.29)$$

Задання матриці еквівалентне заданню оператора. Задання матриці дає, в принципі, можливість визначити власні значення фізичної величини і відповідні власні функції.

Розглянемо хвильову функцію в деякий фіксований момент часу і розкладемо її по незалежних від часу власних функціях оператора  $H$

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m.$$

Підставляючи цей розклад в рівняння на власні функції оператора  $L$

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

одержимо

$$\sum_m c_m (L\psi_m) = \lambda \sum_m c_m \psi_m.$$

Помножимо тепер обидві частини цієї рівності на  $\bar{\psi}_n$  і проінтегруємо по просторі, тоді

$$\sum_m c_m \int \bar{\psi}_n L \psi_m d\tau = \lambda \sum_m c_m \int \bar{\psi}_n \psi_m d\tau. \quad (7.30)$$

Через ортонормованість системи функцій  $\bar{\psi}_n$  інтеграл  $\int \bar{\psi}_n \psi_m d\tau = \delta_{nm}$ .

Якщо для матричного елемента  $\int \bar{\psi}_n L \psi_m d\tau = (n | L | m)$  ввести більш скорочене позначення, яке будемо вживати для матричних елементів, незалежних від часу  $L_{nm}$ , то (7.30) можна записати у вигляді

$$\sum_m (L_{nm} - \lambda \delta_{nm}) c_m = 0. \quad (7.31)$$

(7.31) є системою алгебраїчних однорідних рівнянь першого степеня відносно коефіцієнтів  $c_m$ . Необхідною умовою існування нетривіального розв'язку є рівність детермінанта системи нулю:

$$|L_{nm} - \lambda \delta_{nm}| = 0. \quad (7.32)$$

Вище детермінант записаний у символічній формі із зазначенням загального вигляду елементів. Корені рівняння (7.32), в якому  $\lambda$  розглядається як невідоме, визначають власні значення  $\lambda$ . Сукупність величин  $c_m$ , що задовольняють (7.31), при певному  $\lambda$  з тих, що є коренями (7.32), визначає власну функцію.

Коли матричні елементи

$$L_{nm} = \int \bar{\psi}_n L \psi_m d\tau$$

обчислити за допомогою функцій  $\bar{\psi}_n$ , що є власними функціями самого оператора  $L$ , то

$$L_{nm} = \int \bar{\psi}_n L \psi_m d\tau = \int \bar{\psi}_n \lambda_m \psi_m d\tau = \lambda_m \int \bar{\psi}_n \psi_m d\tau = \lambda_m \delta_{nm},$$

тобто в цьому випадку матричні елементи  $L_{mm}$  рівні власним значенням, а  $L_{nm}$  при  $n \neq m$  рівні нулеві. Елементи  $L_{mm}$  зветься діагональними, а про саму матрицю кажуть, що вона має діагональну форму. У енергетичному представленні, коли за функції  $\psi_n$  беруться функції стаціонарних станів (гейзенберзькі матриці), діагональною є матриця енергії (а також всіх тих величин, що мають певні значення у стаціонарних станах).

### Рівняння неперервності

Розглянемо хвильове рівняння у випадку потенціальних сил

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(x, y, z) \psi \quad (7.3)$$

і рівняння комплексно спряжене до нього

$$-i\hbar \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \bar{\psi} + U(x, y, z) \bar{\psi}. \quad (7.34)$$

Помножуючи перше рівняння на  $\bar{\psi}$ , а друге на  $\psi$  та віднімаючи одне від другого, одержимо

$$i\hbar \left( \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\bar{\psi} \Delta \psi - \psi \Delta \bar{\psi}),$$

або

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\psi} \psi) = \frac{i\hbar}{2m} \operatorname{div} (\bar{\psi} \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \bar{\psi}), \quad (7.35)$$

$\bar{\psi}\psi = |\psi|^2$  є густина імовірності  $W = |\psi|^2$ . Якщо тепер ввести вектор  $\vec{S}$ :

$$\vec{S} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \vec{\nabla} \bar{\psi} - \bar{\psi} \vec{\nabla} \psi),$$

то рівняння (7.35) запишеться у формі рівняння неперервності:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \text{div} \vec{S} = 0. \quad (7.36)$$

Вектор  $\vec{S}$  є вектором густини струму імовірності.

Величину  $W = |\psi|^2$  можна розглядати як середню густину числа частинок, тоді  $\vec{S}$  має зміст середнього потоку частинок через одиницю поверхні за одиницю часу. Рівняння неперервності (7.36) формулює закон збереження числа частинок. Інтегруючи (7.36) по об'єму  $V$ , будемо мати інтегральну форму цього рівняння

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V W d\tau = - \int_V \text{div} \vec{S} d\tau = - \int_{\sigma} S_n d\sigma, \quad (7.37)$$

де  $\sigma$  — поверхня, що охоплює об'єм  $V$ . Поширюючи інтегрування на весь простір ( $V \rightarrow \infty$ ) і застосовуючи граничну умову обернення  $\psi$  в нуль на безмежності, одержимо знову вже відомий нам результат

$$\frac{d}{dt} \int W d\tau = 0,$$

тобто повна імовірність знайти частинку де-небудь у просторі не змінюється з часом.

Легко записати рівняння неперервності для маси та заряду. Введемо середню густину речовини (маси)  $\rho_m = m|\psi|^2$ , де  $m$  — маса частинки, та середню густину струму речовини (маси) —

$$\vec{S}_m = \frac{i\hbar}{2} (\psi \vec{\nabla} \bar{\psi} - \bar{\psi} \vec{\nabla} \psi). \quad (7.38)$$

Тоді матимемо

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \text{div} \vec{S}_m = 0. \quad (7.39)$$

Введемо середню густину заряду  $\rho_e = e|\psi|^2$ , де  $e$  — заряд частинки, та середню густину електричного струму —

$$\vec{S}_e = \frac{ie\hbar}{2m} (\psi \vec{\nabla} \bar{\psi} - \bar{\psi} \vec{\nabla} \psi) \quad (7.40)$$

і одержимо закон збереження заряду:

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \text{div} \vec{S}_e = 0. \quad (7.41)$$

З рівняння (7.37) при поширенні інтегрування на весь простір ( $V \rightarrow \infty$ ) випливає

$$\int \text{div} \vec{S} d\tau = 0.$$

В одновірному випадку ця рівність запишеться зовсім просто:

$$\int \frac{dS_x}{dx} dx = 0,$$

Якщо в деякій точці  $x = a$  існує розрив неперервності потенціальної енергії, то при інтегруванні ця точка повинна бути виключеною. В зв'язку з цим ми одержимо після інтегрування

$$S_x(+\infty) - S_x(a+0) + S_x(a-0) - S_x(-\infty) = 0.$$

Густина струму  $S_x$  на безмежності повинна бути рівною нулеві, бо хвильові функції на безмежності зникають (у випадку власних функцій неперервного спектра роль функцій у відповідних інтегралах виконують власні диференціали, які зникають на безмежності).

Отже, ми здобуваємо умову неперервності густини струму

$$S_x(a+0) = S_x(a-0),$$

з якої безпосередньо випливають умови неперервності хвильової функції та її першої похідної в точці розриву неперервності потенціальної енергії

$$(\psi)_{a+0} = (\psi)_{a-0}, \quad \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{a+0} = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{a-0}.$$

#### Представлення взаємодії

Крім двох основних представлень — шредінгерівського та гейзенбергівського, в квантовій механіці розглядають ще одне специфічне представлення, яке називається представленням взаємодії.

Розглянемо деяку квантовомеханічну систему з гамільтоніаном, поданим у представленні Шредінгера:

$$H = H_0 + H_1, \quad (7.42)$$

де  $H_0$  будемо називати гамільтоніаном вільної системи, а  $H_1$  — гамільтоніаном взаємодії. В багатьох практичних питаннях розділення гамільтоніана  $H$  на дві частини, з яких друга  $H_1$  описує взаємодію між елементами, що складають систему, має безпосередній фізичний зміст.

Введемо канонічне перетворення

$$\varphi(x, t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} \psi(x, t), \quad L(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} L e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}, \quad (7.43)$$

де  $\psi(x)$  — хвильова функція, яке відрізняється від перетворення, що здійснює перехід від шредінгерівського до гейзенбергівського представлення тим, що в оператор перетворення входить лише гамільтоніан вільної системи, а не повний гамільтоніан  $H$ . Знайдемо закон зміни функції  $\varphi(x, t)$  з часом. Диференціюючи перше з співвідношень (7.43) та використовуючи те, що

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi,$$

одержимо

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -H_0 \varphi + e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} (H_0 + H_1) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \varphi = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} H_1 e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \varphi, \quad (7.44)$$

тобто

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = H_1(t) \varphi, \quad (7.45)$$

де

$$H_1(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} H_1 e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \quad (7.46)$$

Отже, функція  $\psi$  задовольняє хвильовому рівнянню з гамільтоніаном  $H_1(t)$ . Цю функцію  $\psi(x, t)$  називають хвильовою функцією у представленні взаємодії, а перетворення (7.43) дає перехід від представлення Шредингера до представлення взаємодії.

Розглянемо тепер зміну з часом операторів у представленні взаємодії. Якщо продиференціюємо друге співвідношення (7.43), матимемо для явно незалежних від часу  $L$

$$\frac{dL(t)}{dt} = [H_0, L(t)], \quad (7.47)$$

що відрізняється від аналогічного закону у гейзенбергівському представленні тим, що замість повного гамільтоніана  $H$  фігурує вільний гамільтоніан  $H_0$ .

#### Рівняння руху

Обмежуючись, як і раніше, випадком потенціального поля, наприклад електростатичного (узагальнення в зв'язку з наявністю магнітного поля подамо пізніше), розглянемо рівняння руху частинки — визначимо оператори швидкості та прискорення.

Застосуємо загальний вираз

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HL - LH)$$

спочатку для випадку  $L = x$ .

Оскільки оператор Гамільтона має вигляд

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

ми одержимо

$$\frac{dx}{dt} = \frac{i}{2m\hbar} (p_x^2 x - x p_x^2) = \frac{i}{2m\hbar} \{p_x, (p_x x - x p_x)\} + (p_x x - x p_x) p_x.$$

Звідси, використавши те, що  $\frac{i}{\hbar} (p_x x - x p_x) = 1$ , маємо

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p_x}{m}.$$

Аналогічно одержуємо, що

$$\frac{dy}{dt} = \frac{p_y}{m}, \quad \frac{dz}{dt} = \frac{p_z}{m},$$

отже,

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{p_i}{m}. \quad (7.48)$$

Візьмемо тепер  $\frac{dp_x}{dt}$ :

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{i}{\hbar} (H p_x - p_x H) = \frac{i}{\hbar} (U p_x - p_x U) = -\frac{\partial U}{\partial x},$$

і аналогічно для інших складових, отже,

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x_i} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (7.49)$$

Рівняння (7.48), (7.49) за зовнішньою формою співпадають з класичними, але в цих рівняннях фігурують оператори. Коли ми тепер перейдемо від операторів до середніх значень величин в певному стані системи  $\psi$ , то одержимо

$$\int \bar{\psi} \frac{dp_i}{dt} \psi d\tau = - \int \bar{\psi} \frac{\partial U}{\partial x_i} \psi d\tau.$$

Лівий бік можна перетворити згідно із знайденим вище правилом про те, що середнє значення від похідної по часу дорівнює похідній від середнього значення:

$$\int \bar{\psi} \frac{dp_i}{dt} \psi d\tau = \frac{d}{dt} \int \bar{\psi} p_i \psi d\tau = \frac{d}{dt} \int \bar{\psi} m \frac{dx_i}{dt} \psi d\tau = m \frac{d^2}{dt^2} \int \bar{\psi} x_i \psi d\tau.$$

Ми приходимо до так званих рівнянь Еренфеста:<sup>1</sup>

$$m \frac{d^2}{dt^2} \int x_i \bar{\psi} \psi d\tau = - \int \frac{\partial U}{\partial x_i} \bar{\psi} \psi d\tau. \quad (7.50)$$

Ці рівняння за зовнішнім виглядом нагадують рівняння Ньютона класичної механіки, але вони сформульовані для середніх значень відповідних величин. Ми бачимо, що співвідношення між середніми значеннями величин в квантовій механіці мають таку саму форму, як відповідні співвідношення між величинами в класичній механіці. Рівняння Еренфеста ми розглянемо спеціально при аналізі зв'язку квантової механіки з класичною.

В зв'язку з тільки що наведеними міркуваннями визначимо інтеграл руху як величину, середнє значення якої внаслідок хвильового рівняння залишається незмінним при будь-якому початковому стані системи. З рівняння (7.25) тоді випливає, що для того, щоб оператор  $L$  був інтегралом руху, необхідно і досить, щоб виконувалась умова

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HL - LH) = 0. \quad (7.51)$$

Доведемо, що коли оператор  $L$  задовольняє умові (7.51), то його власні функції можна обрати так, щоб вони були одночасно розв'язками хвильового рівняння. Оскільки розв'язок рівняння

$$L\psi = \lambda\psi \quad (7.52)$$

визначається з точністю до довільного множника, не залежного від змінних, які визначають представлення оператора  $L$ , прийемо за розв'язок (7.52)  $\psi' = C\psi$ , де  $\psi$  не залежить від часу, а  $C$  може від нього залежати, і будемо шукати  $C$ , при якому  $\psi'$  буде розв'язком хвильового рівняння.

Підставимо  $\psi' = C\psi$  у хвильове рівняння

$$HC\psi - i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} \psi = 0$$

і застосуємо до обох частин оператор  $L$ :

$$LHC\psi - i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} L\psi = 0.$$

<sup>1</sup> P. Ehrenfest, Zs. f. Phys., 45, 455 (1927).

Використовуючи (7.51), маємо

$$HLC\psi + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial L}{\partial t} C\psi - i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} L\psi = 0. \quad (7.53)$$

Віднімемо і додамо в лівій частині  $LHC\psi$ , тоді

$$\frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (HL - LH) \right) C\psi + LHC\psi - i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} \lambda\psi = 0.$$

Перший член, згідно з (7.51), дорівнює нулеві.

Отже,

$$LHC\psi - i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} \lambda\psi = 0. \quad (7.54)$$

Помножимо це рівняння на  $\bar{\psi}$  і проінтегруємо по простору:

$$C \int \bar{\psi} LH\psi d\tau = i\hbar \lambda \int \bar{\psi} \psi d\tau \cdot \frac{\partial C}{\partial t}.$$

Звідки

$$\frac{\partial}{\partial t} \ln C = \frac{\int \bar{\psi} LH\psi d\tau}{\lambda i\hbar \int \bar{\psi} \psi d\tau}, \quad C = C_0 e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \frac{\int \bar{\psi} LH\psi d\tau}{\lambda \int \bar{\psi} \psi d\tau} dt}. \quad (7.55)$$

де  $C_0$  визначається з умови нормування. Якщо оператори  $L$  та  $H$  явно від часу не залежать, то

$$C = C_0 e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\int \bar{\psi} LH\psi d\tau}{\lambda \int \bar{\psi} \psi d\tau} \cdot t}. \quad (7.56)$$

Коли  $L = H$ , ми одержуємо (у випадку незалежності  $H$  від часу явно) відомі функції стаціонарних станів

$$\psi = \psi_0(x, y, z, E) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}, \quad (7.57)$$

де  $\psi_0(x, y, z, E)$  — розв'язок рівняння Шредінгера  $H\psi_0 = E\psi_0$ . Зауважимо, що з розв'язків (7.57) можна побудувати розв'язок хвильового рівняння, що задовольняє довільним початковим умовам

$$\psi(x, y, z, 0) = f(x, y, z). \quad (7.58)$$

Для цього досить розкласти  $f(x, y, z)$  в ряд за системою функцій  $\psi_0(x, y, z, E)$

$$f(x, y, z) = \sum_E C(E) \psi_0(x, y, z, E)$$

і кожний коефіцієнт розкладу домножити на  $e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$ . Тоді шуканий розв'язок буде

$$\psi = \sum_E C(E) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \psi_0(x, y, z, E). \quad (7.59)$$

Якщо  $H$  не залежить від часу явно, тоді знання інтегралів руху, які комутують між собою, може полегшити задачу розв'язування рівняння Шредінгера. Справді, оскільки при комутації інтегралів руху між собою вони і гамільтоніан мають спільні власні функції, можна спочатку розв'язати найлегше з рівнянь на власні функції розглядуваних операторів, а потім так обрати розв'язки, щоб вони були одночасно розв'язками інших рівнянь.

### Розділ III

#### ОДНОВИМІРНІ ПРОБЛЕМИ

##### § 8. Стационарні стани одновимірних систем

###### Рівняння Шредингера для гармонічного осцилятора

Розглянемо просторовий гармонічний осцилятор, для якого оператор Гамільтона має вигляд:

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2} m (\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2 + \omega_3^2 z^2). \quad (8.1)$$

Легко переконатись у тому, що оператори

$$H_i = \frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m \omega_i^2 x_i^2 \quad (i = 1, 2, 3) \quad (8.2)$$

комутують між собою і комутують з оператором  $H$  (тобто є інтегралами руху, що комутують між собою). Таким чином, ми можемо одночасно розглядати рівняння

$$H\psi = E\psi, \quad H_1\psi = E_1\psi, \quad H_2\psi = E_2\psi, \quad H_3\psi = E_3\psi, \quad (8.3)$$

де

$$H = H_1 + H_2 + H_3, \quad E = E_1 + E_2 + E_3.$$

Оскільки рівняння  $H_i\psi = E_i\psi$  мають один і той же вигляд, досить розглянути лише одне з них, наприклад:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega_1^2 x^2 \psi = E_1 \psi. \quad (8.4)$$

Внаслідок того, що в першому рівнянні (8.3) змінні розділяються, розв'язок для просторового осцилятора буде добутком розв'язків для лінійних осциляторів, відповідно в напрямках  $x$ ,  $y$  та  $z$ .

###### Лінійний гармонічний осцилятор<sup>1</sup>

Розглянемо докладно рівняння для лінійного гармонічного осцилятора (8.4). Введемо безрозмірний параметр

$$\frac{E_1}{\hbar \omega_1} = \lambda$$

<sup>1</sup> E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4), 79, 489 (1926); Naturwiss. 14, 664 (1926); A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Wellenmech. Ergänzungsband, Braunschweig, 1929. Див. переклади А. Зоммерфельд, Волновая механика, ГИИ, 1933 та новий переклад А. Зоммерфельд, Строение атома и спектры, ГИТТЛ, М., 1956.

та відповідну нову змінну  $\xi = x \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}}$ . Тоді рівняння (8.4) набуде форми

$$-\frac{d^2 \psi}{d\xi^2} + \xi^2 \psi = 2\lambda \psi. \quad (8.5)$$

Перше ніж будувати розв'язок рівняння, проведемо аналіз асимптотичної поведінки його при  $\xi \rightarrow \pm \infty$  ( $\xi = \pm \infty$  є особливими точками рівняння). Знання асимптотики розв'язку дасть нам можливість сформулювати граничні умови для шуканої функції, через яку буде визначений точний розв'язок рівняння.

Зробимо підстановку

$$\frac{d}{d\xi} \ln \psi = f. \quad (8.6)$$

Рівняння для функції  $f$  матиме при цьому вигляд

$$\frac{df}{d\xi} + f^2 = \xi^2 - 2\lambda. \quad (8.7)$$

Асимптотичну форму  $f$  будемо шукати у вигляді ряду по обернених степенях  $\xi$ :

$$f = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^{1-k}. \quad (8.8)$$

Підставляючи цей розклад в рівняння та прирівнюючи коефіцієнти при однакових степенях  $\xi$ , одержуємо вирази для  $a_0, a_1, a_2$ :

$$a_0^2 = 1, \quad a_1 = 0, \quad (2a_2 + 1)a_0 = -2\lambda.$$

Звідси при  $a_0 = +1$  одержуємо ряд

$$f = \xi - \frac{\lambda + \frac{1}{2}}{\xi} + \dots$$

а при  $a_0 = -1$

$$f = -\xi + \frac{\lambda - \frac{1}{2}}{\xi} + \dots$$

Відповідні вирази для шуканої функції  $\psi$  мають вигляд

$$\psi_1 = e^{\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{-\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots), \quad \psi_2 = e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots), \quad (8.9)$$

де невиписані члени в дужках прямують до нуля, коли  $|\xi| \rightarrow \infty$ .

З частинних розв'язків (8.9) ми можемо побудувати асимптотичні форми загального розв'язку для великих додатних  $\xi$  та великих за абсолютною величиною, але від'ємних  $\xi$ , одержимо відповідно:

$$\psi = c_1 e^{\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{-\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots) + c_2 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots), \quad (8.10)$$

$$\psi = c'_1 e^{\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{-\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots) + c'_2 e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \xi^{\lambda - \frac{1}{2}} (1 + \dots). \quad (8.11)$$

Для того щоб точний розв'язок був скінченним у всьому просторі, тре-

ба, щоб його асимптотичні форми (8.10), (8.11) не містили перших членів, у які входить множник  $e^{\frac{1}{2}\xi^2}$ , що обертається у безмежність при  $\xi = \pm \infty$ . Отже, треба покласти  $c_1 = c_1' = 0$ . Звідси випливає, що коли для точного розв'язку покласти

$$\psi = e^{-\frac{1}{2}\xi^2} F(\xi), \quad (8.12)$$

то функція  $F(\xi)$  при  $\xi \rightarrow \pm \infty$  повинна бути за порядком рівною  $\xi^{\lambda-1/2}$ . Якщо тепер зробити підстановку (8.12) в (8.5), то для невідомої функції  $F(\xi)$  одержимо рівняння

$$\frac{d^2 F}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dF}{d\xi} + (2\lambda - 1)F = 0. \quad (8.13)$$

При цьому  $F(\xi)$  задовольняє сформульованій граничній умові. Будемо шукати  $F(\xi)$  у вигляді ряду по степенях  $\xi$ :

$$F(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k. \quad (8.14)$$

Підстановка цього ряду в рівняння (8.13) приводить до співвідношення

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1) a_k \xi^{k-2} + \sum_{k=0}^{\infty} (-2k + 2\lambda - 1) a_k \xi^k = 0.$$

Замінивши у першій сумі  $k$  на  $k+2$ , перепишемо весь вираз так:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \{(k+2)(k+1)a_{k+2} + (-2k + 2\lambda - 1)a_k\} \xi^k = 0. \quad (8.15)$$

Оскільки з рівності степеневого ряду нулю впливає рівність нулю всіх коефіцієнтів, маємо такий зв'язок між коефіцієнтами ряду (8.14):

$$a_{k+2} = \frac{2k+1-2\lambda}{(k+1)(k+2)} a_k. \quad (8.16)$$

При довільних  $a_0$  та  $a_1$  з цієї формули послідовно визначаються всі шукані коефіцієнти. Отже,

$$F(\xi) = a_0 F_0(\xi) + a_1 F_1(\xi), \quad (8.17)$$

де

$$F_0(\xi) = 1 + \frac{1-2\lambda}{1 \cdot 2} \xi^2 + \frac{(1-2\lambda)(5-2\lambda)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} \xi^4 + \dots, \quad (8.18)$$

$$F_1(\xi) = \xi + \frac{3-2\lambda}{2 \cdot 3} \xi^3 + \frac{(3-2\lambda)(7-2\lambda)}{2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5} \xi^5 + \dots \quad (8.19)$$

та

$$F(-\xi) = a_0 F_0(\xi) - a_1 F_1(\xi), \quad (8.20)$$

бо  $F_0(\xi)$  містить лише парні степені  $\xi$ , а  $F_1(\xi)$  — лише непарні.

Знайдена вище гранична умова для функції  $F(\xi)$  твердить, що при великому  $|\xi|$  функція  $F(\xi)$  як при додатних, так і при від'ємних  $\xi$  по-

винна бути порядку  $|\xi|^{\lambda-1/2}$ . Комбінуючи (8.17) та (8.20), ми бачимо, що для цього  $F_0(\xi)$  та  $F_1(\xi)$  окремо повинні задовольняти граничній умові.

Ряди (8.18), (8.19) є збіжними при всіх значеннях  $\xi$ , бо має місце ознака збіжності

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{a_{k+2} \xi^{k+2}}{a_k \xi^k} = \lim_{k \rightarrow \infty} \xi \frac{2k+1-2\lambda}{(k+1)(k+2)} = 0, \quad (8.21)$$

але, з другого боку, ми бачимо, що, починаючи з  $k > \lambda - 1/2$ ,

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} = \frac{2[k - (\lambda - 1/2)]}{(k+1)(k+2)} > 0, \quad (8.22)$$

тобто відповідні ряди будуть містити як завгодно високі степені  $\xi$  з однаковими знаками, а суми рядів будуть при  $|\xi| \rightarrow \infty$  зростати швидше від будь-якого скінченного степеня  $\xi$  і гранична умова не буде задовольнятися.

Для задоволення граничної умови ряди повинні вироджуватись у поліноми скінченного степеня. Це можливе тоді, коли для певного  $k = n$   $a_{n+2} = 0$  при  $a_n \neq 0$ . Тоді, згідно з (8.16),  $a_{n+2}$  і всі дальші коефіцієнти обернуться в нуль і відповідний ряд зведеться до полінома.

З формул (8.16) бачимо, що для цього треба, щоб

$$\lambda = n + \frac{1}{2} \quad \text{при } n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.23)$$

Тоді для парних  $n$  поліномом буде  $F_0(\xi)$ . Покладаючи  $a_1 = 0$ , ми одержимо розв'язок, який задовольняє поставленим вимогам. Коли  $n$  непарне, поліномом буде  $F_1(\xi)$  і, покладаючи  $a_0 = 0$ , ми одержимо необхідний розв'язок.

Таким чином, формула (8.23) визначає спектр власних значень в нашій задачі. Записуючи вираз для  $\lambda = E_1 / h\omega_1$ , одержуємо енергетичний спектр лінійного гармонічного осцилятора

$$E_1 = h\omega_1 \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.24)$$

Весь спектр власних значень енергії лінійного гармонічного осцилятора є дискретним.

На відміну від старої квантової теорії, ми бачимо, що й в найнижчому енергетичному стані ( $n=0$ ) енергія осцилятора більша ніж нуль і дорівнює  $\frac{1}{2} h\omega_1$ ; наявність цієї «нульової енергії» веде в багатьох питаннях до важливих наслідків.

Повертаючись до рівняння для функції  $F(\xi)$ , запишемо його, підставивши для  $\lambda$  вираз (8.23). Тоді

$$\frac{d^2 F}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dF}{d\xi} + 2nF = 0. \quad (8.25)$$

Розв'язками цього рівняння, згідно з наведеними вище міркуваннями, будуть поліноми  $n$ -го степеня. Ці поліноми мають назву поліномів Чебишева — Ерміта  $H_n(\xi)$ . Сталі  $a_0$  або  $a_1$  обирають звичайно так, щоб коефіцієнтом при найвищому степені  $\xi^n$  було  $2^n$ :

$$a_0 = (-1)^{\frac{n}{2}} \frac{n!}{(n/2)!},$$

або



$$a_1 = 2(-1)^{\frac{n-1}{2}} \frac{n!}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!}$$

Тоді, як легко переконатися, поліном для будь-якого натурального  $n$  буде мати вигляд

$$H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1} (2\xi)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1 \cdot 2} (2\xi)^{n-4} \dots$$

Поліном Чебишева — Ерміта можна представити також у формі, що містить похідну  $n$ -го порядку:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (8.26)$$

Це представлення буває зручним при обчисленні інтегралів різного типу, що містять  $H_n$ , та при інших розрахунках. Нарешті зауважимо, що поліноми Чебишева — Ерміта задовольняють співвідношенням

$$\frac{dH_n}{d\xi} = 2nH_{n-1}, \quad \frac{dH_n}{d\xi} = 2\xi H_n - H_{n+1},$$

з яких випливають рекурентні формули<sup>1</sup> вигляду

$$H_{n+1} - 2\xi H_n + 2nH_{n-1} = 0.$$

Запишемо тепер власні функції для лінійного гармонічного осцилятора.

Згідно з (8.12), маємо

$$\psi_n(\xi) = c_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi). \quad (8.27)$$

Нормувальна стала  $c_n$  легко обчислюється з умови нормування

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2(\xi) d\xi = 1$$

за допомогою (8.26) та інтегрування по частинах  $n$  разів і дорівнює

$$c_n = \frac{1}{\pi^{1/4} (2^n n!)^{1/2}}.$$

Функції  $\psi_n(\xi)$  як власні функції оператора в лівій частині рівняння (8.5) для  $\lambda = n + \frac{1}{2}$  задовольняють умові ортогональності

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(\xi) \psi_{n'}(\xi) d\xi = 0 \quad \text{при } n \neq n'.$$

З рекурентних співвідношень для поліномів  $H_n$  легко одержати корисні співвідношення для  $\psi_n$ :

$$\begin{aligned} \xi \psi_n &= \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}, \\ \frac{d\psi_n}{d\xi} &= \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}. \end{aligned} \quad (8.28)$$

<sup>1</sup> Див. додаток № 3.

Знаючи власні функції оператора енергії для гармонічного осцилятора, ми можемо шляхом канонічного перетворення перейти до частовживаного енергетичного представлення. Зробимо цей перехід та знайдемо оператори  $\xi$  та  $\xi^2$  в нових змінних  $E_n$  (або, простіше, в змінних  $n$ , де  $n$  — квантове число, яке визначає енергію осцилятора). Оскільки спектр енергії є чисто дискретним, то розклад для довільної хвильової функції  $\psi(\xi)$  має вигляд ряду:

$$\psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(\xi).$$

Застосуємо тепер оператор  $\xi$ , використовуючи формули (8.28):

$$\xi \psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \xi \psi_n(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \sqrt{\frac{n}{2}} c_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} c_{n+1} \right) \psi_n(\xi).$$

Отже, дія оператора  $\xi$  в змінних  $n$  визначиться так:

$$\xi c_n = \sqrt{\frac{n}{2}} c_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} c_{n+1},$$

або

$$\xi c_n = \sum_k (n | \xi | k) c_k,$$

де

$$(n | \xi | k) = \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n-1, k} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n+1, k}. \quad (8.29)$$

Матричні елементи оператора координати  $\left( \xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right)$ , обчислені за допомогою функцій стаціонарних станів гармонічного осцилятора, відмінні від нуля лише тоді, коли квантові числа станів відрізняються на одиницю.

З (8.29) легко обчислити матрицю оператора  $\xi^2$  у змінних  $n$ . Дійсно,

$$\begin{aligned} (n | \xi^2 | m) &= \sum_k (n | \xi | k) (k | \xi | m) = \sum_k \left( \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n-1, k} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n+1, k} \right) \times \\ &\quad \times \left( \sqrt{\frac{k}{2}} \delta_{k-1, m} + \sqrt{\frac{k+1}{2}} \delta_{k+1, m} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{n(n-1)} \delta_{n-2, m} + \left( n + \frac{1}{2} \right) \delta_{nm} + \frac{1}{2} \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{n+2, m}. \end{aligned} \quad (8.30)$$

Модель лінійного гармонічного осцилятора, незважаючи на її простоту, в багатьох проблемах є добрим наближенням до реальної атомної чи молекулярної системи. Системою осциляторів можна описати коливний тепловий рух атомів у кристалічних тілах і розв'язати ряд інших проблем більшої чи меншої складності.

Одержані формули важливі для нас не стільки як приклад на канонічне перетворення, скільки як формули, корисні для розв'язування прикладних задач.

Потенціальна прямокутна яма

Якщо потенціальна енергія частинки як функція координат має мінімум і простір розділяється на дві області (для кожного напрямку), в кожній з яких потенціальна енергія більша, ніж в області мінімуму, то ми кажемо, що частинка рухається в потенціальній ямі.

Розглянемо найпростіший випадок одномірної прямокутної ями, тобто дослідимо рух частинки в полі, в якому потенціальна енергія описується кривими типу поданих на рисунках.

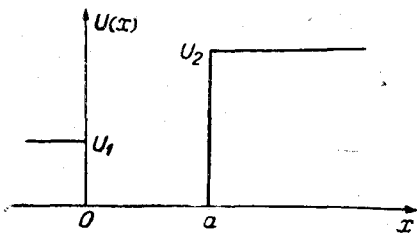


Рис. 1.

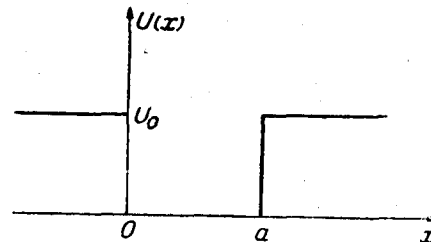


Рис. 2.

Для другої кривої рівняння Шредінгера в області ями має вигляд

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0, \quad (8.31)$$

а зовні ями ( $x < 0$ , або  $x > a$ ):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0)\psi = 0. \quad (8.32)$$

Для існування єдиної хвильової функції частинки в полі ями треба, щоб розв'язки цих двох рівнянь переходили один в другий непереривно з неперервними похідними<sup>1</sup>. Ці умови неперервності в точках  $0$  та  $a$  іноді коротко називають умовами «зшивання». Далі, як відомо, розв'язок другого рівняння повинен бути скінченний на безмежності, а для дискретного спектра, тобто коли  $E < U_0$ , цей розв'язок повинен обернутися в нуль при  $x = \pm \infty$ . Розглядаючи дискретний спектр для розв'язку рівняння (8.32), що задовольняє граничній умові на безмежності, одержуємо такі формули:

$$\psi_1 = ce^{-\kappa x} \quad \text{та} \quad \psi_2 = ce^{\kappa x}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E)}, \quad (8.33)$$

де  $\psi_1$  відповідає області  $x > a$ , а  $\psi_2$  — області  $x < 0$ .

Ми бачимо, що імовірність знаходження частинки в областях, де  $E < U(x)$ , експоненціально згасає із заглибленням в цю область.

Визначимо рівні енергії дискретного спектра для прямокутної ями із скінченною висотою потенціальних стінок (рис. 1).

<sup>1</sup> Вимога неперервності похідної від  $\psi$  та самої функції  $\psi$  в точках розриву неперервності потенціальної енергії впливає з неперервності густини струму (див. § 7).

Зауважимо, що умову зшивання можна записати як умову неперервності  $\psi$  та логарифмічної похідної  $\frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dx}$  на границях (точки  $a$  та  $0$ ).

В області  $x < 0$  розв'язок рівняння Шредінгера має вигляд

$$\psi = c_1 e^{\kappa_1 x}, \quad \kappa_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U_1 - E)}, \quad (8.34)$$

в області  $x > a$

$$\psi = c_2 e^{-\kappa_2 x}, \quad \kappa_2 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U_2 - E)}, \quad (8.35)$$

а в середині ями ( $0 < x < a$ ) будемо шукати розв'язок у формі

$$\psi = c \sin(kx + \delta), \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (8.36)$$

Умова неперервності логарифмічної похідної від  $\psi$  на краях ями дає рівняння

$$k \operatorname{ctg} \delta = \kappa_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} U_1 - k^2}, \quad k \operatorname{ctg}(ka + \delta) = -\kappa_2 = -\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} U_2 - k^2},$$

або

$$\sin \delta = \frac{kh}{\sqrt{2mU_1}}, \quad \sin(ka + \delta) = -\frac{kh}{\sqrt{2mU_2}}. \quad (8.37)$$

Виключаючи  $\delta$ , одержуємо трансцендентне рівняння

$$ka = n\pi - \arcsin \frac{kh}{\sqrt{2mU_1}} - \arcsin \frac{kh}{\sqrt{2mU_2}}, \quad (8.38)$$

де  $n = 1, 2, 3, \dots$ , а значення  $\arcsin$  лежать в інтервалі  $(0, \frac{\pi}{2})$ . Корені цього рівняння визначають власні значення  $k$ , тобто рівні енергії в зв'язку з (8.36). Значення  $n$  нумерують рівні за їх зростанням. Значення  $k$  обмежені інтервалом  $(0, \sqrt{\frac{2mU_1}{\hbar^2}})$ . Оскільки ліва частина (8.38) є монотонно зростаючою функцією  $k$ , а права з ростом  $k$  монотонно спадає, для існування кореня рівняння (8.38) треба, щоб при максимальному  $k$  права частина була менша від лівої. Так, для того, щоб у ямі існував хоч один рівень енергії ( $n = 1$ ), повинно бути

$$a \sqrt{\frac{2mU_1}{\hbar^2}} \geq \frac{\pi}{2} - \arcsin \sqrt{\frac{U_1}{U_2}}. \quad (8.39)$$

При  $U_1 = U_2$  (рис. 2) ця умова завжди виконана, але, коли  $U_1 \neq U_2$ , то при досить малій ширині ями  $a$  може не існувати жодного рівня. При  $U_1 = U_2 = U_0$  (рис. 2) рівняння (8.38) спрощується:

$$\arcsin \frac{kh}{\sqrt{2mU_0}} = \frac{n\pi - ka}{2},$$

або, позначаючи  $\frac{ka}{2} = y$ , для непарного  $n$ :

$$\cos y = \pm \alpha y, \quad \text{де} \quad \alpha = \frac{h}{a} \sqrt{\frac{2}{mU_0}}, \quad (8.40)$$

причому беруться ті розв'язки цього рівняння, для яких  $\operatorname{tg} y > 0$ , а для парного  $n$  —

$$\sin y = \pm ay \quad (8.41)$$

і треба брати корені з  $\operatorname{tg} y < 0$ .

Корені цих обох рівнянь визначають рівні енергії за формулою

$$E = 2y^2 \frac{\hbar^2}{ma^2}. \quad (8.42)$$

Для безмежно високих потенціальних стінок ( $U_0 \rightarrow \infty$ ) рух буде відбуватись лише в обмеженій області  $(0, a)$  і в цих точках згідно з загальними міркуваннями гранична умова зводиться до  $\psi = 0$ . Тоді з виразу (8.36) дістаємо для  $x = 0$ , що  $\delta = 0$ . При  $x = a$  гранична умова дає  $\sin ka = 0$ , тобто  $ka = n\pi$ , де  $n = 1, 2, 3, \dots$

Рівні енергії в цьому випадку визначаються формулою

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (8.43)$$

Нормовані хвильові функції стаціонарних станів мають вигляд

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n}{a} x. \quad (8.44)$$

Для випадку тривимірної прямокутної потенціальної ями (потенціального ящика), тобто для потенціальної енергії  $U = 0$ , коли  $0 < x < a$ ,  $0 < y < b$ ,  $0 < z < c$  і  $U = \infty$  зовні цієї області, будемо, очевидно, мати

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \dots \quad (8.45)$$

$$\psi_{n_1, n_2, n_3} = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{\pi n_1}{a} x \sin \frac{\pi n_2}{b} y \sin \frac{\pi n_3}{c} z. \quad (8.46)$$

Незважаючи на простоту цього останнього прикладу, він знаходить застосування в ряді фізичних проблем. Наприклад, так звана зоммерфельдівська модель металу розглядає рух електрона в такому потенціальному ящику. Спектр (8.45) покладений в основу деяких теорій поверхневих властивостей металів і т. ін.

### § 9. Проходження частинок крізь потенціальні бар'єри

Якщо потенціальна енергія частинки як функція координат має максимум так, що простір розділяється поверхнею  $U = U(x, y, z)$  на дві області, в кожній з яких потенціальна енергія має значення менші,

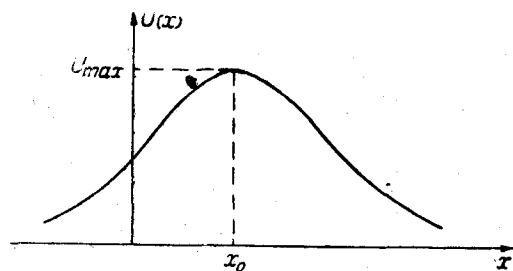


Рис. 3.

ніж на поверхні в області максимуму, то ми маємо так званий потенціальний бар'єр. Обмежимося розглядом одновимірного випадку  $U = U(x)$ . Весь простір  $-\infty < x < \infty$  у точці  $x = x_0$  поділяється на області  $x < x_0$  та  $x > x_0$ , в яких маємо  $U(x) < U_{\max}$ .

За класичною механікою, рух частинки з повною енергією  $E$  в потенціальному полі

$U(x)$  характеризується тим, що при  $E < U_{\max}$  частинка не може перейти область максимуму потенціальної енергії, і точка  $x_1$ , що визначається з рівняння  $U(x_1) = E$  (для частинки, яка рухається до бар'єра

зліва), та  $x_2$ , що визначається з відповідного рівняння  $U(x_2) = E$  (якщо частинка рухається до бар'єра з правого боку), — є «точками повороту», в яких рух частинки в попередньому напрямку припиняється і починається у оберненому.

Оскільки  $E = \frac{p^2}{2m} + U(x)$ , то  $p = \pm \sqrt{2m(E - U(x))}$ , причому знак обирається відповідно до напрямку руху частинки, тобто точки повороту відповідають імпульсу, рівному нулеві:  $p(x_1) = p(x_2) = 0$ .

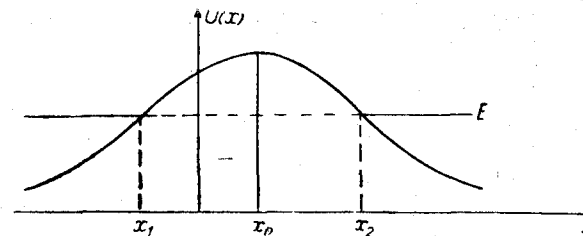


Рис. 4.

За класичною механікою, при  $E < U_{\max}$  бар'єр є абсолютно «непрозорий». Навпаки, при  $E > U_{\max}$  класична механіка твердить, що рух частинки відбувається у всьому просторі, тобто бар'єр є абсолютно прозорим.

Розглянемо тепер рух мікрочастинки в полі потенціального бар'єра за квантовою механікою.

Розглянемо спершу просту форму бар'єра — так званий прямокутний потенціальний бар'єр (рис. 5). Рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + U(x) \psi = E \psi \quad (9.1)$$

можна записати окремо для областей I, II та III:

$$\text{I. } \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0,$$

$$\text{II. } \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0, \quad (9.2)$$

$$\text{III. } \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0.$$

Будемо вважати, що частинка рухається на бар'єр в напрямку додатньої осі  $x$ , і розглянемо окремо випадки  $E < U$  та  $E > U$ . Нехай спочатку  $E < U$ , введемо позначення

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}},$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U - E)}, \quad \frac{\kappa}{k} = \lambda, \quad (9.3)$$

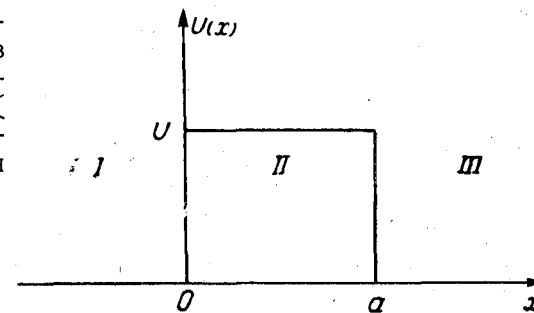


Рис. 5.

Розв'язки рівняння Шредінгера у відповідних областях мають вигляд:

$$\text{I. } \psi_1 = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \quad (-\infty < x < 0)$$

$$\text{II. } \psi_2 = A_2 e^{-\kappa x} + B_2 e^{\kappa x} \quad (0 \leq x \leq a),$$

$$\text{III. } \psi_3 = A_3 e^{ikx} \quad (a < x < \infty).$$

Для того щоб ці окремі розв'язки утворили єдину хвильову функцію для частинки в полі бар'єра, треба задовольнити умовам неперервного переходу розв'язків та їх похідних одні в другі на краях бар'єра (точки 0 та  $a$ ):

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_2(0), & \psi_2(a) &= \psi_3(a), \\ \left(\frac{d\psi_1}{dx}\right)_{x=0} &= \left(\frac{d\psi_2}{dx}\right)_{x=0}, & \left(\frac{d\psi_2}{dx}\right)_{x=a} &= \left(\frac{d\psi_3}{dx}\right)_{x=a}. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Ці умови зшивання дають систему рівнянь:

$$\begin{aligned} A_1 + B_1 &= A_2 + B_2, & A_2 e^{-\kappa a} + B_2 e^{\kappa a} &= A_3 e^{ika}, \\ A_1 - B_1 &= -i\lambda (B_2 - A_2), & A_2 e^{-\kappa a} - B_2 e^{\kappa a} &= -\frac{i}{\lambda} A_3 e^{ika}. \end{aligned} \quad (9.5)$$

Розглядаючи спочатку другу пару рівнянь, одержуємо

$$A_2 = \frac{1}{2} e^{ika} e^{\kappa a} \left(1 - \frac{i}{\lambda}\right) A_3, \quad B_2 = \frac{1}{2} e^{ika} e^{-\kappa a} \left(1 + \frac{i}{\lambda}\right) A_3. \quad (9.6)$$

Підставивши ці вирази у першу пару рівнянь (9.5), приходимо до виразів

$$A_1 = e^{ika} \left[ ch \kappa a + \frac{i}{2} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda}\right) sh \kappa a \right] A_3, \quad (9.7)$$

$$B_1 = -\frac{i}{2} e^{ika} \left(\lambda + \frac{1}{\lambda}\right) sh \kappa a \cdot A_3.$$

Підрахуємо тепер потік частинок у хвилі, що падає на бар'єр, у хвилі, відбитій від бар'єра, та у хвилі, що пройшла (в області III). За загальною формулою

$$\vec{S} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \vec{\nabla} \bar{\psi} - \bar{\psi} \vec{\nabla} \psi)$$

для відношення абсолютного значення густини струму у відбитій хвилі до густини струму у хвилі, що падає, ми одержимо вираз

$$R = \left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2, \quad (9.8)$$

а для відношення густини струму частинок у хвилі, що пройшла, до густини струму у хвилі, що падає:

$$D = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2. \quad (9.9)$$

Перший вираз визначає імовірність відбиття і має назву коефіцієнта відбиття, а другий визначає імовірність проходження і називається коефіцієнтом проходження або коефіцієнтом прозорості бар'єра.

Маємо, що

$$\frac{1}{D} = ch^2 \kappa a + \frac{1}{4} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda}\right)^2 sh^2 \kappa a,$$

$$\frac{1}{R} = \frac{ch^2 \kappa a + \frac{1}{4} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda}\right)^2 sh^2 \kappa a}{\frac{1}{4} \left(\lambda + \frac{1}{\lambda}\right)^2 sh^2 \kappa a},$$

або, оскільки  $ch^2 \kappa a - sh^2 \kappa a = 1$ ,

$$D = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\lambda + \frac{1}{\lambda}\right)^2 sh^2 \kappa a}, \quad R = \frac{\frac{1}{4} \left(\lambda + \frac{1}{\lambda}\right)^2 sh^2 \kappa a}{1 + \frac{1}{4} \left(\lambda + \frac{1}{\lambda}\right)^2 sh^2 \kappa a}. \quad (9.10)$$

Звідси зразу випливає рівність  $D + R = 1$ , що репрезентує закон збереження числа частинок, або факт, що повна імовірність дорівнює одиниці.

Коли  $e^{\kappa a} \gg 1$  ( $\lambda \neq 0$ ), вираз для  $D$  спрощується:

$$D = \left(\frac{4\lambda}{1 + \lambda^2}\right)^2 e^{-2\kappa a},$$

або

$$D = D_0 \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)} a\right\}. \quad (9.11)$$

Коли  $E = U$ , тобто  $\lambda = 0$ , ми із загальної формули для  $D$  (9.10) одержимо

$$D = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} (ka)^2} < 1. \quad (9.12)$$

Нехай тепер  $E > U$ . В цьому випадку  $\kappa$  — уявне число і ми введемо нові позначення:

$$\kappa = -iK, \quad \lambda = \frac{\kappa}{k} = -i \frac{K}{k} = -i\Lambda. \quad (9.13)$$

У області II ми знайдемо тепер періодичні частинні розв'язки:  $e^{iKx}$  та  $e^{-iKx}$ , а рівності (9.10) замінюються на такі:

$$D = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\Lambda - \frac{1}{\Lambda}\right)^2 \sin^2 Ka}, \quad R = \frac{\frac{1}{4} \left(\Lambda - \frac{1}{\Lambda}\right)^2 \sin^2 Ka}{1 + \frac{1}{4} \left(\Lambda - \frac{1}{\Lambda}\right)^2 \sin^2 Ka}. \quad (9.14)$$

Коефіцієнт проходження, як видно з формул (9.14), набуває свого максимального значення, яке відповідає класичній теорії ( $D = 1$ ) лише тоді, коли  $\sin Ka = 0$ , тобто коли  $Ka = n\pi$ . Ця рівність визначає певні дискретні значення енергії, що відповідають повному проходженню. Між цими значеннями величина  $D$  падає до мінімуму, так що завжди є відбита частина. Коли  $\sin Ka = \pm 1$ , тобто коли  $Ka = (2n + 1)\frac{\pi}{2}$ , маємо мінімальне значення

$$D = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\Lambda - \frac{1}{\Lambda}\right)^2} = \frac{4E(E-U)}{(2E-U)^2}. \quad (9.15)$$

При  $E \gg U$  й це мінімальне значення прямує до 1. Хід  $D$ , як функції від  $E/U$ , подано на рис. 6.

З формули (9.12) та наведеного рисунка ми бачимо, що коли  $E \geq U$ , квантова механіка не дає повної прозорості бар'єра, як цього вимагає механіка класична. З другого боку, при  $E < U$  ми маємо відмінний від нуля коефіцієнт проходження. Це явище носить назву тунельного ефекту і є суто квантовомеханічним. З формули (9.11) ми бачимо, що при переході до класичної фізики, який формально відповідає граничному переходу  $\hbar \rightarrow 0$ , коефіцієнт проходження прямує до нуля. Тунельний ефект має практичне значення лише в області мікроскопічних масштабів, коли величина, що стоїть у показнику степеня у виразі для  $D$  (9.11), є порядку одиниці або менше.

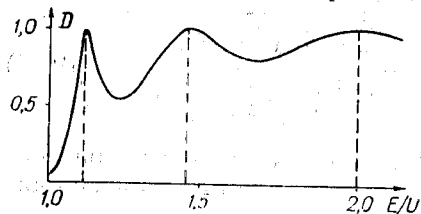


Рис. 6.

$$\left( \sqrt{\frac{2m U a^2}{\hbar^2}} = 3 \right)$$

Повернемося тепер до одновимірного бар'єра довільної форми. Розіб'ємо площу, обмежену кривою  $U(x)$ , на прямокутники. Для кожного прямокутника коефіцієнт проходження визначається формулою (9.11). Вважаючи криву  $U(x)$  досить гладкою, уявімо собі звичайний граничний перехід, коли число елементарних прямокутників необмежено збільшується. Тоді, оскільки коефіцієнт прозорості всього бар'єра дорівнює добутку коефіцієнтів прозорості для всіх елементарних прямокутних бар'єрів, ми одержуємо в границі

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx} \quad (9.16)$$

Деякі найпростіші застосування теорії проходження частинок крізь потенціальні бар'єри. Холодна емісія електронів з металу

Розглянемо як приклад застосування теорії проходження частинок крізь потенціальні бар'єри теоретичне пояснення явища холодної емісії електронів з металу.

З досвіду відомо, що коли прикласти до металу поле порядку  $10^6 \text{ в/см}$ , спрямоване до поверхні металу, то з металу вириваються електрони і ми спостерігаємо струм. Виходячи з простої моделі металу типу моделі Зоммерфельда, будемо розглядати метал як газ вільних електронів, які рухаються в потенціальному полі, що має постійне значення  $c_1$  в середині металу і постійне значення  $c_2 > c_1$  зовні металу. В дійсності поле, в якому рухається електрон в металі, не є постійним, а є досить складною функцією координат. Це поле створюється іонами, що знаходяться у вузлах кристалічної ґратки, та всіма іншими електронами і в певному приближенні може бути апроксимоване періодичною функцією, що має періоди кристалічної ґратки. В моделі Зоммерфельда  $c_1$  є середнім значенням цього періодичного поля. Приймаючи  $c_1$

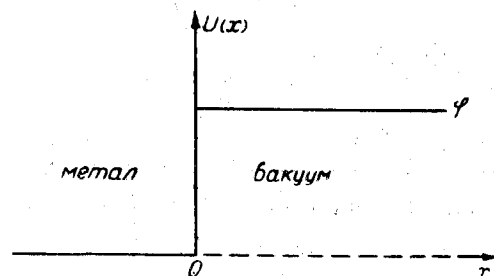


Рис. 7.

за початок відліку енергій і спрямовуючи вісь  $x$  перпендикулярно до поверхні металу, можна зобразити хід потенціальної кривої у відсутності зовнішнього електричного поля, так, як на рис. 7 ( $c_1 = 0$ ,  $c_2 = \phi$ ). При абсолютному нулі температури електрони заповнюють всі рівні енергій від  $E = 0$  до  $E = \zeta$ , де  $\zeta$  — гранична енергія Фермі. При не дуже високих температурах більшість електронів має енергію  $E < \phi$ . В нашій грубій моделі  $\phi - \zeta$  вимірне собою так звану роботу виходу з металу. Не розглядаючи електронів з енергією  $E > \phi$  ( $T \neq 0$ ), що створюють струм звичайної термоелектронної емісії, ми бачимо, що електрони повністю відбиваються від потенціального порогу на границі металу.

Коли прикладемо зовнішнє електричне поле, то потенціальна енергія електрона зовні металу змінюється, а всередині металу електричне поле практично дорівнює нулеві, таким чином, одержуємо:

$$\begin{aligned} U(x) &= \phi - eFx & x > 0, \\ U(x) &= 0 & x < 0, \end{aligned} \quad (9.17)$$

де  $F$  означає напруженість поля, спрямованого до металу, а  $e$  заряд електрона. Отже, на границі метал — вакуум створюється трикутний потенціальний бар'єр. Розглянемо електрони, енергія руху яких вздовж осі  $x$  у напрямку до границі є  $W_x < \phi$ . Для визначення коефіцієнта проходження бар'єра, згідно з (9.16), обчислимо інтеграл

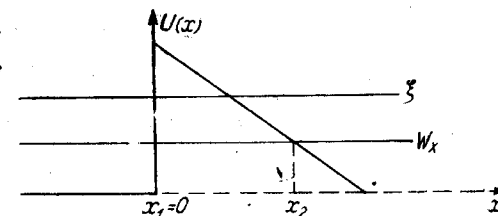


Рис. 8.

$$I = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - W_x)} dx,$$

де  $x_1$  та  $x_2$  — точки повороту:  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = \frac{\phi - W_x}{eF}$ .

Вводячи змінну

$$y = \frac{eF}{\phi - W_x} x,$$

маємо

$$I = \sqrt{2m} \frac{(\phi - W_x)^{3/2}}{eF} \int_0^1 \sqrt{1-y} dy = \frac{2}{3} \sqrt{2m} \frac{(\phi - W_x)^{3/2}}{eF},$$

отже,

$$D(\phi - W_x) = D_0 \exp \left\{ -\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar eF} (\phi - W_x)^{3/2} \right\}. \quad (9.18)$$

Коли усереднити цей вираз по всіх  $W_x < \phi$  (або наближено прийняти  $W_x = \zeta$ ), то ми одержимо для середнього коефіцієнта проходження вираз

$$\bar{D} = \bar{D}_0 e^{-\delta/F}, \quad (9.19)$$

де  $\bar{D}_0$  та  $\delta$  постійні, що характеризують матеріал.

Якщо потік електронів, що падає на одиницю поверхні границі з середини металу, помножити на  $\bar{D}$ , то ми одержимо вираз для струму холодної емісії:

$$j(F) = j_{\infty} e^{-\delta/F}. \quad (9.20)$$

Саме такого типу залежність спостерігається на досліді.

Точно говорячи, струм «холодної» емісії містить в собі при  $T \neq 0$  температурну залежність, врахування якої можна провести, коли взяти до уваги фермієвський розподіл електронів по енергіях. Приклад такого більш послідовного розрахунку ми зараз розглянемо.

Зауважимо, що трикутна форма потенціального бар'єра на границі метал — вакуум є певною ідеалізацією. Дійсно, треба врахувати так звану силу зображення, що діє як сила притягання на електрон, який щойно вийшов із металу. Найявність сил зображення приводить до невеликого пониження та заокруглення бар'єра біля границі.

#### Вихід електронів з металу у напівпровідник чи діелектрик

Розглянемо явище виходу електронів із металу у напівпровідник чи діелектрик у сильному електричному полі  $F$ . Нехтуючи деякими особливостями контакту, схематизуємо явище згідно з такою енергетичною схемою. Енергетичний спектр електронів в кристалі має смугастий характер. Смуги неперервного спектра власних значень, взагалі кажучи, розділені смугами заборонених значень енергії. Для діелектриків та напівпровідників характерно, що існує найвища цілком заповнена електронами смуга енергії і наступною за нею є відділена енергетичною щільною від попередньої смуга, стани в якій всі вільні. Оскільки всі нижчі смуги заповнені, тобто всі стани в них є зайнятими, то електрони заповнених смуг не можуть створювати струм. Струм створюється лише електронами, енергії яких належать до верхньої незаповненої зони (коли такі електрони є в наявності). Ці питання теорії кристалів ми розглянемо пізніше, а зараз використаємо подану схему для обчислення імовірності виходу електронів з металу у верхню зону діелектрика (зону провідності) через трикутний потенціальний бар'єр<sup>1</sup>.

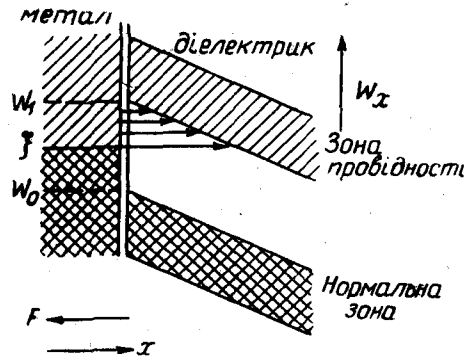


Рис. 9.

Знову будемо враховувати електрони, енергія руху яких в напрямку осі  $x$  не перевищує висоти бар'єра  $W_x < W_1$ , бо електрони з вищою енергією створюють струм термоелектронної емісії, а нас цікавить струм, зв'язаний з тунельним ефектом. При підрахунку струму ми будемо розглядати як ті електрони, енергія яких менша від граничної енергії Фермі  $\zeta$ , так і ті, що мають енергії, більші ніж  $\zeta$ . Для густини струму запишемо відомий вираз<sup>2</sup>

$$j = 2e \left( \frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \int_{v_x^0}^{v_x^1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x D(W_1 - W_x) \frac{dv_x dv_y dv_z}{\exp \left[ \frac{1/2 m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \zeta}{kT} \right] + 1}. \quad (9.21)$$

В цій формулі  $D(W_1 - W_x)$  коефіцієнт проходження крізь бар'єр для

електронів з енергією  $W_x$ , з урахуванням періодичного потенціального поля в кристалі. Цей коефіцієнт відрізняється дещо від підрахованого нами раніше для вільних електронів та був вперше обчислений К. Зінером<sup>1</sup>. Для кубічного кристала

$$D(W_1 - W_x) = \exp \left\{ - \frac{md}{4\hbar^2 e} (W_1 - W_x)^2 / F \right\}, \quad (9.22)$$

де  $d$  — постійна решітки.

Проводячи інтегрування по  $v_y$  та  $v_z$  і вводячи позначення

$$W_1 - \zeta = u, \quad 1/2 m v_x^2 - \zeta = \eta, \quad \alpha = md/4\hbar^2 e,$$

матимемо

$$j = \frac{me kT}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-(\zeta - W_0)}^u e^{-\alpha(u-\eta)^2/F} \ln(1 + e^{-\eta/kT}) d\eta. \quad (9.23)$$

Розіб'ємо інтеграл на дві частини, відповідно до  $\eta \leq 0$  та  $\eta > 0$ , і обчислимо кожен з них. Для області  $\eta \leq 0$  логарифм, що стоїть під знаком інтеграла, можна розкласти в ряд таким чином:

$$\ln(1 + e^{-\eta/kT}) = \ln e^{-\eta/kT} (1 + e^{\eta/kT}) = -\frac{\eta}{kT} + e^{\eta/kT} - \frac{1}{2} e^{2\eta/kT}, \dots$$

оскільки при  $\eta \leq 0$  маємо  $e^{\eta/kT} \leq 1$  при довільній температурі.

Далі, для  $\eta \leq 0$  в зв'язку з швидким спадом підінтегральної функції з ростом  $|\eta|$  істотно є поведінка коефіцієнта проходження лише для малих значень  $|\eta|$ . Тому експоненту у (9.23) можна замінити її асимптотичним виразом для малих  $|\eta|$ :

$$e^{-\alpha(u+|\eta|)^2/F} \approx e^{-\alpha u^2/F} e^{-2\alpha u|\eta|/F}.$$

З тих же причин можна верхню границю інтегрування замінити на  $\infty$ . Ці спрощення дадуть завищене значення інтеграла.

Після проведення інтегрування для густини струму електронів з енергією, що відповідає  $\eta \leq 0$ , які перейшли з металу у зону провідності діелектрика, ми одержимо вираз

$$j_1 = \frac{2he^3}{\pi^2 m a^2 u^2} e^{-\frac{\alpha u^2}{F}} + \frac{mek^2 T^2}{2\pi^2 \hbar^3} \Phi \left( \beta \frac{kT}{eF} \right) e^{-\frac{\alpha u^2}{F}}, \quad (9.24)$$

де

$$\beta = \frac{dmu}{2\hbar^2}, \quad \Phi(x) = \frac{\ln 2}{x} - \frac{1}{2x} \left[ \chi \left( \frac{x+2}{2} \right) - \chi \left( \frac{x+1}{2} \right) \right], \quad \chi(x) = \frac{d \ln \Gamma(x)}{dx},$$

а  $\Gamma(x)$  — гамма-функція.

Для області  $\eta > 0$  інтеграл легко обчислити точно:

$$j_2 = \frac{mekT}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} e^{-\alpha(u-\eta)^2/F} \ln(1 + e^{-\eta/kT}) d\eta.$$

Оскільки  $e^{-\eta/kT} < 1$ , то після розкладу  $\ln(1 + e^{-\eta/kT})$  в ряд одержимо

<sup>1</sup> C. Zener, Proc. Roy. Soc., A 145, 523 (1934).

<sup>1</sup> Нахил смуг енергії обумовлений наявністю електричного поля в діелектрику.  
<sup>2</sup> Див. Г. Бете і А. Зоммерфельд, Електронная теория металлов, ОНТИ (1938), § 19.

$$j_2 = \frac{mekT}{2\pi^2 h^3} \sqrt{\frac{F}{a}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} e^{-\frac{nu}{kT} + \frac{n^2 F}{(2kT)^2 a}} \int_{\xi_1(n)}^{\xi_2(n)} e^{-\xi^2} d\xi, \quad (9.25)$$

де

$$\xi_1(n) = -u \sqrt{\frac{a}{F}} + \frac{n}{2kT} \sqrt{\frac{F}{a}}, \quad \xi_2(n) = \frac{n}{2kT} \sqrt{\frac{F}{a}}.$$

Для практичного обчислення (9.25) досить зберегти у сумі лише головний член ( $n = 1$ ), тоді

$$j_2 = \frac{mekT}{2\pi^2 h^3} \left( e^{-\frac{u}{kT}} \int_{\xi_1}^{\xi_2} e^{-\xi^2} d\xi \right) \sqrt{\frac{F}{a}} e^{\frac{F}{a(2kT)^2}}. \quad (9.26)$$

Повний струм  $j = j_1 + j_2$ .

Як ми бачимо з формули для  $j_1$ , перший член в ній описує не залежну від температури частину струму «холодної» емісії, а другий член дає її температурно залежну частину. Залежність від напруженості електричного поля  $F$  тут є тою самою, що і у попередньому спрощеному розрахунку для виходу електронів з металу у вакуум.

Струм  $j_2$  має іншу залежність від поля  $F$  і якісно відповідає відомому з експерименту закону Пуля<sup>1</sup> для діелектриків.

Розрахунки, аналогічні тільки що проведеним, можуть бути застосовані для розв'язування питання про вихід електронів з металу у вакуум, грубо розглянутого нами раніше.

Так, наприклад, для електронів з енергією  $W_x < \zeta$  ми одержуємо такий вираз для струму:

$$j = \frac{e^3}{4\pi^2 h} \frac{\zeta^{1/2}}{(\zeta + u)^{1/2} u^{1/2}} F^2 D_0 \left[ 1 + C \frac{T^2}{F^2} \Phi \left( \gamma \frac{kT}{eF} \right) \right],$$

де

$$C = \frac{8mk^2 u}{e^2 h^2}, \quad \gamma = 2 \frac{\sqrt{2mu}}{h},$$

та

$$D_0 = \exp \left\{ -4 \sqrt{2m} u^{1/2} / 3 h e F \right\},$$

де через  $u$  позначено роботу виходу, а  $\Phi$  — функція, визначена вище. Отже, для більш детального опису виходу електронів з металу у вакуум важливим є врахування залежності розподілу електронів в металі від температури за функцією розподілу Фермі.

В розглянутому прикладі характер контакту метал — діелектрик є спрощеним, — нахил смуг енергії в діелектрику вважається сталим і не враховані сили зображення. Зміна нахилу смуг енергії та сили зображення приводять до зниження та звуження бар'єра і через це до підсилення ефекту<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Див. А. Е. Глауберман, И. И. Тальянский, ДАН СССР, 78, 661 (1951), де розвинена викладена теорія.

<sup>2</sup> Обговорення питань про нахил зон в теорії контакту металу з діелектриком та напівпровідником див.: С. И. Пекар, ЖЭТФ, 9, 534 (1939), 10, 1210 (1940); Б. И. Давыдов, ЖЭТФ, 9, 451 (1939), 10, 1342 (1940). Питання теорії емісії електронів у вакуум з врахуванням сил зображення див.: E. Guth and J. Mullin, Phys. Rev. 59, 575 (1941), 61, 339 (1942).

## Розділ IV

### НАБЛИЖЕНІ МЕТОДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ КВАНТОВОМЕХАНІЧНИХ ПРОБЛЕМ

#### § 10. Теорія збурень, не залежних від часу<sup>1</sup>

Розв'язування рівняння Шредінгера для знаходження енергетичного спектра системи та відповідних власних функцій оператора Гамільтона лише в деяких спеціальних випадках може бути проведене точно. В більшості фізично важливих проблем точне розв'язання рівняння Шредінгера та ряду інших рівнянь на власні функції та власні значення операторів фізичних величин засобами сучасної математики є практично неможливим.

В зв'язку з цим особливого значення набувають строгі методи побудови наближених розв'язків. Одним з таких важливих методів є так звана теорія збурень.

Уявімо собі, що гамільтоніан системи може бути записаний як сума двох частин, одна з яких набагато менша від другої, та що при нехтуванні цією малою частиною ми одержуємо задачу, яку можемо до кінця розв'язати точно. Покладемо

$$H = H^0 + \varepsilon U, \quad (10.1)$$

де  $\varepsilon \ll 1$  — малий параметр. Малий поправочний член  $\varepsilon U$  ми будемо називати збуренням, а основний член  $H^0$ , для якого ми знаємо точний розв'язок рівняння Шредінгера, будемо називати гамільтоніаном незбуреної задачі.

Будемо вважати, що збурення задовольняє тій умові, що при  $\varepsilon \rightarrow 0$  власні функції та власні значення оператора  $H$  неперервно переходять у власні функції та власні значення оператора  $H^0$ . У фізично важливих випадках ця умова виконується не завжди. Буває, що наявність збурення змінює самий характер енергетичного спектра. Ці випадки ми обговоримо спеціально пізніше. Обмежимося випадком дискретного спектра. Тоді рівняння, розв'язки якого нам треба знайти, має вигляд

$$(H^0 + \varepsilon U) \psi_n = E_n \psi_n. \quad (10.2)$$

Зважаючи на наявність малого параметра, будемо шукати  $E_n$  та  $\psi_n$  у вигляді рядів по степенях цього малого параметра:

$$E_n = E_n^0 + \varepsilon E_n^1 + \varepsilon^2 E_n^2 + \dots, \quad (10.3)$$

<sup>1</sup> E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) 80, 437 (1926). A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. A 124, 186 (1929); Теорію збурень в класичній механіці та напівкласичній теорії Бора див. J. H. Van Vleck, Quantum Principles and Line Spectra, Washington (1926). М. Борн, Лекции по атомной механике, т. I, гл. IV, ГНТИУ, Харьков—Киев (1934).

$$\psi_n = \psi_n^0 + \epsilon \psi_n^1 + \epsilon^2 \psi_n^2 + \dots \quad (10.4)$$

Підставляючи ці ряди у рівняння (10.2) та прирівнюючи коефіцієнти при однакових степенях малого параметра, ми приходимо до нескінченної послідовності рівнянь:

$$H^0 \psi_n^0 - E_n^0 \psi_n^0 = 0, \quad (10.5)$$

$$H^0 \psi_n^1 - E_n^0 \psi_n^1 = -U \psi_n^0 + E_n^1 \psi_n^0, \quad (10.6)$$

$$H^0 \psi_n^2 - E_n^0 \psi_n^2 = -U \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0 \quad (10.7)$$

Рівняння (10.5) є рівнянням незбуреним; власні функції  $\psi_n^0$  та власні значення  $E_n^0$  вважаються відомими. Всі дальші рівняння є неоднорідними рівняннями, що відрізняються лише своїми правими частинами.

Розглянемо в зв'язку з цим рівняння загального вигляду

$$H^0 \psi - E_n^0 \psi = f, \quad (10.8)$$

де  $f$  — відома права частина. Нехай всі  $E_n^0$  є простими власними значеннями оператора  $H^0$ ; тоді кожному  $E_n^0$  відповідає одна власна функція  $\psi_n^0$ . Розкладемо  $f$  в ряд по системі власних функцій оператора  $H^0$ :

$$f = \sum_m a_m \psi_m^0 + \int a(E) \psi_E^0 dE$$

і частинний розв'язок рівняння (10.8) теж будемо шукати у вигляді розкладу:

$$\psi = \sum_m C_m \psi_m^0 + \int C(E) \psi_E^0 dE.$$

Підставляючи ці розклади у (10.8), матимемо:

$$\sum_m C_m (E_m^0 - E_n^0) \psi_m^0 + \int C(E) (E - E_n^0) \psi_E^0 dE = \sum_m a_m \psi_m^0 + \int a(E) \psi_E^0 dE. \quad (10.9)$$

Для того щоб (10.9) мало розв'язок, необхідно, щоб коефіцієнт при  $\psi_n^0$  в правій частині дорівнював нулеві, оскільки в лівій частині відповідного члена немає. Отже, необхідною умовою існування розв'язку є  $a_n = 0$ , або, згідно з (2.34),

$$a_n = \int \bar{\psi}_n^0 f d\tau = 0,$$

тобто вільний член неоднорідного рівняння повинен бути ортогональним до розв'язку відповідного однорідного рівняння. Коли ця умова задоволена, тоді для всіх інших коефіцієнтів з (10.9) маємо:

$$C_m = \frac{a_m}{E_m^0 - E_n^0}, \quad C(E) = \frac{a(E)}{E - E_n^0}. \quad (10.10)$$

Отже, шуканий загальний розв'язок  $\psi$  може бути записаний у вигляді розкладу

$$\psi = \sum'_m \frac{a_m}{E_m^0 - E_n^0} \psi_m^0 + \int \frac{a(E)}{E - E_n^0} \psi_E^0 dE + C \psi_n^0, \quad (10.11)$$

де знак штриха біля символу суми означає відсутність члена з  $m = n$ , а доданок  $C \psi_n^0$  є загальним розв'язком однорідного рівняння.

Розглядаючи знову (10.8) для  $E_n^0$ , що належать дискретному спектру оператора  $H^0$ , припустимо тепер, що всі  $E_n^0$  є не простими, а кратними власними значеннями. Тобто, нехай тепер кожному  $E_n^0$  відповідає  $l$  незалежних власних функцій, де  $l = l(n)$ . Для простоти ми будемо припускати, що власні значення неперервного спектра, як і в першому прикладі, прості.

Тоді одержуємо

$$f = \sum_m \sum_{k=1}^l a_{mk} \psi_{mk}^0 + \int a(E) \psi_E^0 dE,$$

$$\psi = \sum_m \sum_{k=1}^l C_{mk} \psi_{mk}^0 + \int C(E) \psi_E^0 dE$$

та

$$\sum_m (E_m^0 - E_n^0) \sum_{k=1}^l C_{mk} \psi_{mk}^0 + \int C(E) (E - E_n^0) \psi_E^0 dE = \sum_m \sum_{k=1}^l a_{mk} \psi_{mk}^0 + \int a(E) \psi_E^0 dE. \quad (10.12)$$

Звідси випливає, що необхідною умовою існування розв'язку цього рівняння є одночасне задоволення системи умов

$$\int \bar{\psi}_{nk}^0 f d\tau = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, l), \quad (10.13)$$

тобто вільний член неоднорідного рівняння повинен бути ортогональним до кожного розв'язку відповідного однорідного рівняння. Визначаючи з (10.12) всі коефіцієнти  $C_{mk}$ ,  $C(E)$ , матимемо

$$\psi = \sum'_m \frac{1}{E_m^0 - E_n^0} \sum_{k=1}^l a_{mk} \psi_{mk}^0 + \int \frac{a(E)}{E - E_n^0} \psi_E^0 dE. \quad (10.14)$$

Застосуємо тепер ці загальні результати до послідовності рівнянь (10.6), (10.7) і т. д. у випадку простих власних значень незбуреного гамільтоніана. Вважаючи  $\psi_n^0$  нормованою, ми з умови ортогональності відомої правої частини (10.6) до розв'язку відповідного однорідного рівняння, тобто до  $\psi_n^0$ , одержуємо

$$E_n^1 = \int \bar{\psi}_n^0 U \psi_n^0 d\tau = (n | U | n). \quad (10.15)$$

Таким чином, поправка до енергії першого наближення дорівнює діагональному матричному елементу енергії збурення, або, інакше кажучи, середньому значенню енергії збурення в незбуреному стані  $\psi_n^0$ . Тепер, оскільки стала  $E_n^1$  в правому боці (10.6) визначена, будемо будувати розв'язок (10.6) за загальною схемою. Права частина рівняння (10.6) записується у вигляді розкладу



$$f = -U\psi_n^0 + E_n^1\psi_n^0 = -\sum_m (m|U|n)\psi_m^0 - \int (E|U|n)\psi_E^0 dE, \quad (10.16)$$

де

$$(m|U|n) = \int \bar{\psi}_m^0 U \psi_n^0 d\tau \quad \text{і} \quad (E|U|n) = \int \bar{\psi}_E^0 U \psi_n^0 d\tau,$$

і розв'язок (10.6) подається формулою:

$$\psi_n^1 = \sum_m \frac{(m|U|n)}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 + \int \frac{(E|U|n)}{E_n^0 - E} \psi_E^0 dE + C\psi_n^0. \quad (10.17)$$

Останній член є загальним розв'язком відповідного до (10.6) однорідного рівняння. Оскільки  $\psi_n^0$  ортогональна до перших двох членів (10.17), то для того щоб функція

$$\psi_n = \psi_n^0 + \varepsilon\psi_n^1,$$

що дає розв'язок збуреної задачі в першому наближенні, була нормованою в тому ж наближенні, треба покласти  $C = 0$ .

Переходимо тепер до рівняння (10.7). Необхідна умова існування розв'язку дає

$$E_n^2 = \int \bar{\psi}_n^0 (U - E_n^1) \psi_n^1 d\tau. \quad (10.18)$$

Підставляючи сюди вираз для  $\psi_n^1$  (при  $C = 0$ ) і враховуючи ортогональність  $\psi_m^0$ , одержуємо

$$E_n^2 = \sum_m \frac{(m|U|n)}{E_n^0 - E_m^0} \int \bar{\psi}_n^0 U \psi_m^0 d\tau + \int \frac{(E|U|n)}{E_n^0 - E} dE \int \bar{\psi}_n^0 U \psi_E^0 d\tau,$$

або, остаточно,

$$E_n^2 = \sum_m \frac{|(m|U|n)|^2}{E_n^0 - E_m^0} + \int \frac{|(E|U|n)|^2}{E_n^0 - E} dE. \quad (10.19)$$

Далі за загальною схемою з (10.7) можна визначити  $\psi_n^2$ . При переході до дальших рівнянь рахунок збурень можна продовжити до довільного наближення. Звичайно буває досить знання поправок першого або першого та другого порядків.

#### Кратні власні значення

Розглянемо тепер знову всю проблему у випадку, коли рівні дискретного спектра незбуреної задачі є кратними. Нехай незбурене рівняння

$$H\chi_{nl} - E_n^0\chi_{nl} = 0 \quad (10.20)$$

має  $s(n)$  розв'язків  $\chi_{n1}, \dots, \chi_{ns}$ . Цю систему розв'язків ми будемо вважати ортонормованою.

Виродження, властиве незбуреній задачі, може в тій чи іншій мірі знятися внаслідок урахування збурення, і власні значення будуть, взагалі кажучи, розщеплюватись. Тому ми будемо шукати розв'язок у вигляді рядів за степенями малого параметра, враховуючи це розщеплення:

$$E_{nl} = E_n^0 + \varepsilon E_{nl}^1 + \varepsilon^2 E_{nl}^2 + \dots, \quad (10.21)$$

$$\psi_{nl} = \psi_{nl}^0 + \varepsilon\psi_{nl}^1 + \varepsilon^2\psi_{nl}^2 + \dots \quad (10.22)$$

Функції  $\psi_{nl}^0$  повинні задовольняти незбуреному рівнянню, але вони не muszą співпадати з первісною системою розв'язків  $\chi_{nl}$ , а можуть бути зв'язані з останньою унітарною підстановкою. Будемо вважати, що

$$\psi_{nl}^0 = \sum_i a_{il} \chi_{ni}, \quad (10.23)$$

де коефіцієнти  $a_{il}$  залишимо поки що невизначеними. Підставимо розклади (10.21) та (10.22) у (10.20) та запишемо сукупність рівнянь, що одержується:

$$H^0 \psi_{nl}^0 - E_n^0 \psi_{nl}^0 = 0, \quad (10.24)$$

$$H^0 \psi_{nl}^1 - E_n^0 \psi_{nl}^1 = -U \psi_{nl}^0 + E_{nl}^1 \psi_{nl}^0, \quad (10.25)$$

$$H^0 \psi_{nl}^2 - E_n^0 \psi_{nl}^2 = -U \psi_{nl}^1 + E_{nl}^1 \psi_{nl}^1 + E_{nl}^2 \psi_{nl}^0$$

$$\dots$$

Перше рівняння, завдяки (10.23), задовольняється тотожно. Для існування розв'язку другого рівняння (10.25) маємо систему умов:

$$\int \bar{\chi}_{nk} (U - E_{nl}^1) \psi_{nl}^0 d\tau = 0 \quad n = 1, \dots, s. \quad (10.27)$$

Цим умовам можна задовольнити лише при певному виборі коефіцієнтів унітарної підстановки (10.23). Цим вибором визначається згідно з (10.23) власна функція у нульовому наближенні. Підставляючи (10.23) у (10.27), матимемо

$$\sum_{i=1}^s a_{il} \left[ \int \bar{\chi}_{nk} U \chi_{ni} d\tau - E_{nl}^1 \int \bar{\chi}_{nk} \chi_{ni} d\tau \right] = 0,$$

звідки, внаслідок ортонормованості системи розв'язків незбуреного рівняння  $\chi_{ni}$ , одержуємо

$$\sum_{i=1}^s U_{ki} a_{il} = E_{nl}^1 a_{kl}, \quad (10.28)$$

де  $U_{ki} = \int \bar{\chi}_{nk} U \chi_{ni} d\tau$ . Цю систему рівнянь можна розглядати як рівняння на власні значення та власні функції самоспряженого оператора, представленого ермітівською матрицею  $U_{ki}$  скінченного рангу:

$$\sum_{i=1}^s U_{ki} a(i) = \lambda a(k), \quad (10.28a)$$

де  $a(i) = a_{il}$ ,  $a(k) = a_{kl}$ , а  $\lambda = E_{nl}^1$  дійсні.

З другого боку система рівнянь (10.28a) є системою лінійних однорідних рівнянь відносно невідомих  $a(k) = a_{kl}$ . Для існування нетривіального розв'язку цієї системи необхідною є рівність нулю визначника системи:

$$D(\lambda) = \begin{vmatrix} U_{11} - \lambda & U_{12} & \dots & U_{1s} \\ U_{21} & U_{22} - \lambda & \dots & U_{2s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ U_{s1} & U_{s2} & \dots & U_{ss} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (10.29)$$

Це рівняння має назву секулярного (вікового). Згідно з висновком про дійсність  $\lambda$ , твердимо, що (10.29) має  $s$  дійсних коренів. З (10.28) чи (10.28a) маємо, що кожному кореню вікового рівняння  $\lambda_l$  відповідає один розв'язок  $a(i) = a_{il}$ . Ці розв'язки  $a(i)$  можна нормувати:

$$\sum_{i=1}^s |a(i)|^2 = 1. \quad \left( \sum_{i=1}^s |a_{il}|^2 = 1 \right), \quad (10.30)$$

а з властивостей власних функцій самоспряжених операторів випливає, що для  $\lambda_l \neq \lambda_m$  відповідні власні функції  $a_{il}$  та  $a_{im}$  ортогональні:

$$\sum_i \bar{a}_{il} a_{im} = 0. \quad (10.31)$$

Об'єднуючи обидві формули, ми матимемо в загальному випадку

$$\sum_i \bar{a}_{il} a_{im} = \delta_{lm}, \quad (10.32)$$

або

$$\sum_i a_{il}^+ a_{im} = \delta_{lm}, \quad (10.33)$$

де, як завжди,  $\bar{a}_{il} = a_{il}^+$ . Таким чином, знайдено унітарну підстановку, що визначає нульове наближення власної функції, при цьому корені вікового рівняння  $\lambda_l$  визначають поправку до енергії першого наближення:  $\lambda_l = E_{nl}^1$ .

Ортонормована система функцій  $\psi_{nl}^0$  визначається однозначно, коли всі корені вікового рівняння (10.29) різні. Коли деякі корені вікового рівняння кратні, процедура ускладнюється. Наприклад, коли якийсь з коренів  $\lambda = \lambda_1$  двократний, то можна замість незалежних розв'язків  $a_{i1}$  та  $a_{i2}$ , що відповідають цьому двократному кореню, обрати за розв'язки

$$a_{i1}' = b_{11} a_{i1} + b_{12} a_{i2}, \quad (10.34)$$

$$a_{i2}' = b_{21} a_{i1} + b_{22} a_{i2},$$

де матриця  $b_{pq}$  унітарна. Цій унітарній підстановці відповідає заміна функцій

$$\psi_{n1}^0 = b_{11} \psi_{n1}^0 + b_{12} \psi_{n2}^0, \quad (10.35)$$

$$\psi_{n2}^0 = b_{21} \psi_{n1}^0 + b_{22} \psi_{n2}^0,$$

тобто кратному кореню вікового рівняння відповідає довільна унітарна підстановка над функціями, які належать до цього кореня. Коефіцієнти цієї підстановки  $b_{pq}$  визначаються з вищих наближень. Вважаючи перетворення (10.23) виконаним, переписемо тепер (10.27) у вигляді

$$\int \bar{\psi}_{nk}^0 (U - E_{nl}^1) \psi_{nl}^0 d\tau = 0.$$

Звідси маємо явний вираз для поправки до енергії першого наближення:

$$(nk | U | nl) = E_{nl}^1 \delta_{kl}, \quad (10.36)$$

де

$$(nk | U | nl) = \int \bar{\psi}_{nk}^0 U \psi_{nl}^0 d\tau.$$

#### Вищі наближення

Розв'яжемо тепер рівняння (10.25). За загальною схемою маємо:

$$-U \psi_{nl}^0 + E_{nl}^1 \psi_{nl}^0 = - \sum_{m,k} (mk | U | nl) \psi_{mk}^0 - \int (E | U | nl) \psi_E^0 dE \quad (10.37)$$

$$\psi_{nl}^1 = \sum_{m,k} \frac{\sum_{k=1}^s (mk | U | nl)}{E_n^0 - E_m^0} \psi_{mk}^0 + \int \frac{(E | U | nl)}{E_n^0 - E} \psi_E^0 dE + \sum_{j=1}^s C_{jl} \psi_{nj}^0, \quad (10.38)$$

де остання сума є загальним розв'язком однорідного рівняння. Коефіцієнти  $C_{jl}$  знаходимо з другого наближення. Умова існування розв'язку рівняння (10.26) записується у вигляді

$$\int (-U \psi_{nl}^1 + E_{nl}^1 \psi_{nl}^1 + E_{nl}^2 \psi_{nl}^0) \bar{\psi}_{nl}^0 d\tau = 0,$$

або

$$E_{nl}^2 \delta_{kl} = \int \bar{\psi}_{nk}^0 (U - E_{nl}^1) \psi_{nl}^1 d\tau. \quad (10.39)$$

Підставляючи сюди вираз (10.38), одержимо

$$E_{nl}^2 \delta_{kl} = \sum_m \frac{1}{E_n^0 - E_m^0} \sum_{i=1}^s (nk | U | mi) (mi | U | nl) + \int \frac{(nk | U | E) (E | U | nl)}{E_n^0 - E} dE + \sum_{j=1}^s C_{jl} (nk | U | nj) - \sum_{j=1}^s C_{jl} E_{nl}^1 \delta_{jk},$$

звідки

$$E_{nl}^2 \delta_{kl} = U_{kl}^2 + (E_{nk}^1 - E_{nl}^1) C_{kl}. \quad (10.40)$$

При цьому використано формулу (10.36) та для суми перших двох членів введено скорочене позначення  $U_{kl}^2$ . Для  $k \neq l$ , при умові, що всі  $E_{nk}^1$  ( $k = 1, \dots, s$ ) різні, з (10.40) одержимо

$$C_{kl} = - \frac{U_{kl}^2}{E_{nk}^1 - E_{nl}^1} = \frac{U_{kl}^2}{E_{nl}^1 - E_{nk}^1}. \quad (10.41)$$

Коли ж маємо кратні корені вікового рівняння, наприклад двократний корінь  $E_{n1}^1 = E_{n2}^1$ , то відповідне  $U_{kl}^2 = U_{12}^2$  повинно обернутись у нуль. Цього можна досягти, відповідно визначивши унітарну підстановку (10.35), що залишалася довільною. Перетворення (10.35) веде до виразу

$$U'_{kl} = \sum_{p,q=1}^2 b_{kp}^+ U_{pq}^2 b_{ql} \quad (p, q = 1, 2), \quad (10.42)$$

який, згідно з (10.40), повинен дорівнювати  $E_{nl}^2 \delta_{kl}$ :

$$\sum_{p,q} b_{kp}^+ U_{pq}^2 b_{ql} = E_{nl}^2 \delta_{kl}. \quad (10.43)$$

Помножуючи це рівняння на  $b_{jk}$  та підсумовуючи по  $k$ , одержимо

$$\sum_{p,q} \delta_{jp} U_{pq}^2 b_{ql} = \sum_k E_{nl}^2 b_{jk} \delta_{kl},$$

$$\sum_{q=1}^2 U_{jq}^2 b_{ql} = E_{nl}^2 b_{jl}. \quad (10.44)$$

Ми знову прийшли до рівняння типу (10.28) і можемо в аналогічний спосіб знайти матрицю  $b_{pq}$ . Якщо матриця  $b_{pq}$ , в свою чергу, визначиться неоднозначно, то для її знаходження треба буде перейти до вищих наближень. Припустимо, що на розгляненому етапі  $b_{pq}$  визначена повністю та нульові наближення власних функцій відповідно побудовані, тоді при  $k \neq l$  та  $E_{nk} = E_{nl}$  рівняння

$$U'_{kl} + (E_{nk} - E_{nl}) C_{kl} = 0 \quad (10.45)$$

виконується тотожно, причому під  $U'_{kl}$  треба розуміти, в разі потреби, відповідно перетворену величину, тобто  $U'_{kl}$ . Отже, відповідні  $C_{kl}$  у (10.45) залишаються довільними. При  $k=l$  маємо, що  $C_{ll}$  теж довільне. Якщо ми покладемо  $C_{ll} = 0$ , то  $\psi_{nl} = \psi_{nl}^0 + \epsilon \psi_{nl}^1$  буде нормованою з точністю до членів другого порядку малості. Нарешті, поправка для енергії другого порядку  $E_{nl}^2$  дорівнює

$$E_{nl}^2 = U_{nl}^2, \quad (10.46)$$

де знову під  $U_{nl}^2$  треба, взагалі кажучи, розуміти відповідно визначене  $U_{nl}^2$ .

Аналогічним чином можна просуватись далі у визначенні вищих наближень.

Ми розглянули теорію, в якій вважається, що збурюється стан дискретного спектра, незалежно від того, чи присутній неперервний спектр чи ні. Зауважимо, що оскільки стани неперервного спектра майже завжди вироджені, тобто стан визначається не тільки енергією, а й ще деякими величинами, то у формулах, виведених вище, замість інтеграла

$$\int \frac{(E|U|n)}{E_n^0 - E} \psi_E^0 dE \quad \text{чи} \quad \int \frac{(E|U|nl)}{E_n^0 - E} \psi_E^0 dE$$

треба писати

$$\int \frac{(v|U|n)}{E_n^0 - E_v} \psi_v^0 dv \quad \text{чи} \quad \int \frac{(v|U|nl)}{E_n^0 - E_v} \psi_v^0 dv, \quad (10.47)$$

де  $v$  позначає сукупність значень всіх величин, що визначають стан.

#### Близькі власні значення

Формули теорії збурень, виведені нами для випадку простих власних значень, перестають служити не тільки у випадку виродження, який ми розібрали, але і тоді, коли в спектрі власних значень незбу-

реного оператора  $H^0$  є власні значення досить близькі одне до одного. В цьому випадку, хоч і немає знаменників, рівних нулеві, але є знаменники досить малі і одержані наближення стають незадовільними. При досить малих знаменниках поправочні члени у рядах за степенями малого параметра перестають бути малими. Треба побудувати схему обчислень так, щоб члени, які містять у знаменниках різницю близьких власних значень енергії, не фігурували б у сумах, що визначають поправки теорії збурень. Отже, тут маємо положення, в певній мірі аналогічне випадку виродження.

Нехай оператор  $H^0$  має два близькі власні значення:  $E_1^0$  та  $E_2^0$ , що відповідають власним функціям  $\psi_1^0$  та  $\psi_2^0$ .

Для того щоб знайти розв'язки рівняння

$$H\psi = (H^0 + \epsilon U)\psi = E\psi$$

з  $E$  близьким до  $E_1^0$  та  $E_2^0$ , виберемо, за аналогією з граничним випадком двократного виродження ( $E_1^0 = E_2^0$ ), за нульове наближення для функцій лінійну комбінацію<sup>1</sup>

$$\psi^* = C_1 \psi_1^0 + C_2 \psi_2^0. \quad (10.48)$$

Підстановка  $\psi^*$  в рівняння Шредінгера дає, в нульовому наближенні, рівність

$$C_1(H - E)\psi_1^0 + C_2(H - E)\psi_2^0 = 0. \quad (10.49)$$

Після множення цієї наближеної рівності на  $\bar{\psi}_1^0$  й відповідно на  $\bar{\psi}_2^0$  та інтегрування по простору одержимо систему рівнянь

$$(H_{11} - E)C_1 + H_{12}C_2 = 0, \quad (10.50)$$

$$H_{21}C_1 + (H_{22} - E)C_2 = 0,$$

де

$$H_{ik} = \int \bar{\psi}_i^0 H \psi_k^0 d\tau = E_k^0 \delta_{ik} + \epsilon U_{ik} \quad (i, k = 1, 2).$$

Умова існування нетривіального розв'язку однорідної системи (10.50)

$$D(E) = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10.51)$$

визначає  $E$ . Розкриваючи визначник, маємо з відповідного квадратного рівняння

$$E = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2}. \quad (10.52)$$

Оскільки  $H_{12} \sim \epsilon$ , то коли б  $E_1^0 - E_2^0$  не було малою величиною, квадратний корінь у (10.52) можна було би розкласти в ряд за степенями малого параметра  $\epsilon$ . В нашому випадку, на відміну від розглянутого раніше,  $E_1^0 - E_2^0$  вважається малим і такий розклад погано збігається, а може і розбігатись. Звідси видно необхідність окремого розгляду випадку близьких власних значень. Два значення  $E$ , що одержуються з (10.52), дають у першому наближенні власні значення оператора  $H$ , відповідні до  $E_1^0$  та  $E_2^0$ . Підставляючи знайдені значення  $E$  у (10.50) та розв'язуючи систему відносно  $C_1$  та  $C_2$ , знаходимо відповідні нульові наближення для функцій  $\psi_1^*$  та  $\psi_2^*$ . Для цих функцій

<sup>1</sup> З формули (10.17) при  $n=1$  ми бачимо, що головний член ряду, що містить малий знаменник, пропорційний до  $\psi_2^0$ ; (10.48) відповідає урахуванню цього члена в нульовому наближенні.

$$\int \bar{\psi}_i^* H \psi_k^* d\tau = H_{ik}^* = E_k^* \delta_{ik} \quad (i, k=1, 2), \quad (10.53)$$

де  $E_1^*$  та  $E_2^*$  даються формулою (10.52).

На основі сукупності функцій  $\psi_1^*$ ,  $\psi_2^*$ ,  $\psi_3^0$ , ...,  $\psi_n^0$  ... можна тепер записати ряди для вищих наближень згідно з формулами, виведеними раніше для випадку простих власних значень. Ці ряди не будуть містити членів з малими знаменниками, тобто поправки, визначені цими рядами, дійсно будуть малими.

#### Приклад ангармонічного осцилятора

Розглянемо як приклад не залежних від часу збурень ангармонічний лінійний осцилятор. Використовуючи ту саму систему одиниць, що і у (8.5), запишемо

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi}{d\xi^2} + \left( \frac{1}{2} \xi^2 + \varepsilon \xi^3 \right) \psi = E \psi, \quad (10.54)$$

де ангармонічний член  $\varepsilon \xi^3$  тлумачиться як збурення ( $\varepsilon \ll 1$ ).

Власні значення та власні функції незбуреної задачі нам відомі (див. § 8):

$$\psi_n^0 = \frac{1}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{2} \xi^2} H_n(\xi), \quad E_n^0 = n + \frac{1}{2}.$$

Незбурена задача має дискретний спектр простих власних значень. Матричні елементи енергії збурення:

$$(n|U|m) = (n|\xi^3|m) = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\psi}_n^0 \xi^3 \psi_m^0 d\xi$$

легко одержати, обчислюючи добуток відомих нам матриць для  $\xi$  та  $\xi^2$ . Оскільки

$$(n|\xi|m) = \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n-1,m} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n+1,m}, \quad (n|\xi^2|m) = \\ = \frac{1}{2} \sqrt{n(n-1)} \delta_{n-2,m} + \left( n + \frac{1}{2} \right) \delta_{nm} + \frac{1}{2} \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{n+2,m}$$

то

$$(n|\xi^3|m) = \sum_k (n|\xi|k)(k|\xi^2|m) = \sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{8}} \delta_{n-3,m} + \\ + \sqrt{\frac{9}{8}} n^3 \delta_{n-1,m} + \sqrt{\frac{9}{8}} (n+1)^3 \delta_{n+1,m} + \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{8}} \delta_{n+3,m}. \quad (10.55)$$

Ми бачимо, що діагональний матричний елемент енергії збурення дорівнює нулеві, отже, треба обчислити поправку до енергії другого порядку. Власні функції у першому наближенні можна записати зразу згідно із загальними формулами (10.17):

$$\psi_n = \psi_n^0 + \varepsilon \psi_n^1, \\ \psi_n^1 = \sum_m' \frac{(m|U|n)}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 = \frac{(n-3|U|n)}{E_n^0 - E_{n-3}^0} \psi_{n-3}^0 + \frac{(n-1|U|n)}{E_n^0 - E_{n-1}^0} \psi_{n-1}^0 +$$

$$+ \frac{(n+1|U|n)}{E_n^0 - E_{n+1}^0} \psi_{n+1}^0 + \frac{(n+3|U|n)}{E_n^0 - E_{n+3}^0} \psi_{n+3}^0,$$

або, підставляючи вирази для матричних елементів та рівнів  $E_n^0$ , маємо

$$\psi_n^1 = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{8} (n-1) n (n-2)} \psi_{n-3}^0 + 3 \sqrt{\frac{1}{8} n^3} \psi_{n-1}^0 - \\ - 3 \sqrt{\frac{1}{8} (n+1)^3} \psi_{n+1}^0 - \frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{8} (n+1) (n+2) (n+3)} \psi_{n+3}^0. \quad (10.56)$$

Обчислюючи далі поправку до енергії другого наближення за (10.19), одержуємо вираз

$$E_n^2 = \frac{1}{3} \frac{n(n-1)(n-2)}{8} + \frac{9}{8} n^3 - \frac{9}{8} (n+1)^3 - \\ - \frac{1}{3} \frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{8} = -\frac{15}{4} \left( n^2 + n + \frac{11}{30} \right), \quad (10.57)$$

отже, у другому наближенні енергії дорівнює

$$E_n = E_n^0 + \varepsilon^2 E_n^2 = n + \frac{1}{2} - \frac{15}{4} \varepsilon^2 \left( n^2 + n + \frac{11}{30} \right). \quad (10.58)$$

За ідеєю теорії збурень, ангармонічний член  $\varepsilon \xi^3$  повинен бути малим і тому може розглядатися лише для не дуже великих  $|\xi|$ . Але якщо формально розглядати потенціальну енергію ангармонічного осцилятора для всіх значень  $\xi$ , то слід зауважити, що при будь-якому малому  $\varepsilon$  поява ангармонічних членів  $\varepsilon \xi^n$  ( $n > 2$ ) змінює природу спектра власних значень. Для  $\varepsilon = 0$  маємо дискретний спектр енергії гармонічного осцилятора, а при  $\varepsilon \neq 0$  спектр власних значень оператора  $H$  стає неперервним. Останнє легко пояснити з розгляду потенціальної енергії як функції  $\xi$  (рис. 10; пунктиром показано хід потенціальної енергії гармонічного осцилятора).

$$W(\xi) = \frac{1}{2} \xi^2 + \varepsilon \xi^3, \quad \varepsilon > 0.$$

Для будь-якого  $E$  при великих за модулем від'ємних  $\xi$  маємо  $W(\xi) < E$ , і в напрямі від'ємної осі  $\xi$  рух є необмеженим.

Як зазначалося раніше, ряди теорії збурень в такому разі можуть взагалі стати розбіжними. З (10.58) ми бачимо, що при досить великих  $n$  поправочні члени вже не будуть малими. Отже, ряди теорії збурень придатні для нижчих рівнів і непридатні для більш високих.

Обчислені за методом теорії збурень наближені власні функції  $\psi_n$  та власні значення  $E_n$  характерні тим, що при  $E = E_n$  квадрат модуля  $\psi_n$  має велике значення всередині потенціальної ями та мале зовні її (див. рис. 11).

Хід  $|\psi|^2$ , зображений на рис. 11, відповідає тому, що потік імовірності через поверхню, яка оточує систему, відмінний від нуля; тут має місце тунельний ефект і стаціонарного стану немає. Отже, знайдені за теорією збурень функції  $\psi_n$  описують стан лише на протязі скінченного

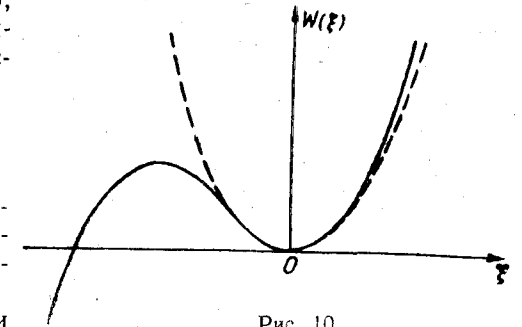


Рис. 10.

часу  $t$ . Цей проміжок часу тим більший, чим менший параметр  $\epsilon$ . Такі стани  $\psi_n$  та відповідні їм рівні енергії мають назву квазістаціонарних. З такими станами ми ще зустрінємось пізніше.

Для практичної мети, беручи до уваги, що поправочний член  $\epsilon \xi^3$  має зміст лише для невеликих  $\xi$ , ми можемо вважати, що хід  $W(\xi)$  не

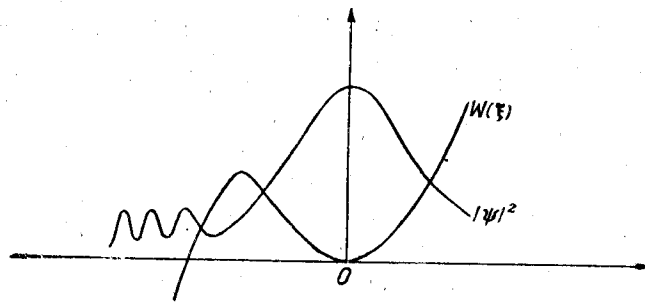


Рис. 11.

змінюється суттєво, і наближено розглядати спектр збуреної системи як дискретний<sup>1</sup>.

### § 11. Теорія збурень, залежних від часу

Розглянемо тепер теорію збурень, явно залежних від часу. Гамільтоніан системи запишемо аналогічно попередньому у формі

$$H = H^0 + \epsilon U(x, y, z, t) = H^0 + V(t), \quad (11.1)$$

де через  $V(t)$  позначене залежне від часу, мале збурення  $\epsilon U(x, y, z, t)$ . З нестационарності проблеми випливає єдина задача про наближене визначення розв'язків хвильового рівняння із збуреним гамільтоніаном  $H$  на основі знання хвильових функцій стаціонарних станів незбуреної системи.

Будемо розв'язувати хвильове рівняння

$$(H^0 + V) \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (11.2)$$

за методом, запропонованим Діраком<sup>2</sup>. Представимо шуканий розв'язок (11.2) у вигляді розвинення

$$\psi = \sum_k a_k(t) \psi_k^0, \quad (11.3)$$

де  $a_k(t)$  — невідомі коефіцієнти, залежні від часу, а  $\psi_k^0$  — функції стаціонарних станів, що містять часовий множник, тобто розв'язки незбуреного хвильового рівняння, відповідні до певних значень енергії незбуреної системи:

<sup>1</sup> Реальна фізична проблема може зводитися в деяких випадках до задачі про лінійний гармонічний чи ангармонічний осцилятор, коли потенціальну енергію  $W(\xi)$  при умові  $\left(\frac{dW}{d\xi}\right)_{\xi=0} = 0$  представити у вигляді ряду Тейлора по степенях  $\xi$  та обмежитись першими кількома членами, тобто при розгляді малих зміщень з положення рівноваги  $\xi = 0$ . В таких проблемах, незалежно від поправочного характеру ангармонічних членів,  $\xi$  треба вважати малим і в гармонічному наближенні.

<sup>2</sup> P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, 112, 601 (1926).

$$H^0 \psi_k^0 = i\hbar \frac{\partial \psi_k^0}{\partial t}. \quad (11.4)$$

Якщо збурення почало діяти у момент часу  $t = 0$ , то функції  $a_k(t)$  повинні задовольняти таким початковим умовам, що коли  $\psi^0$  є хвильова функція незбуреної системи, то

$$\psi^0 = \sum_k a_k^0 \psi_k^0, \quad a_k^0 = a_k(0). \quad (11.5)$$

Підставляючи (11.3) у (11.2) та враховуючи (11.4), матимемо

$$i\hbar \sum_k \dot{\psi}_k^0 \frac{da_k}{dt} = \sum_k V a_k \psi_k^0. \quad (11.6)$$

Помноживши тепер обидва боки цієї рівності на  $\bar{\psi}_m^0$  та інтегруючи по простору, одержимо систему рівнянь

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = \sum_k (m|V(t)|k) a_k, \quad (11.7)$$

де  $(m|V(t)|k)$  — гейзенберґівський матричний елемент збурення:

$$(m|V(t)|n) = \int \bar{\psi}_m^0 V \psi_n^0 d\tau = e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_n^0)t} (m|V|n) = V_{mn} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^0 - E_n^0)t},$$

де через  $(m|V|n) = V_{mn}$  позначено матричний елемент збурення, врахований за допомогою функцій стаціонарних станів, позбавлених часових множників.

Застосуємо тепер метод збурень і будемо шукати  $a_k(t)$  у вигляді ряду

$$a_k(t) = a_k^0 + a_k^1(t) + a_k^2(t) + \dots, \quad (11.8)$$

де  $a_k^i(t)$  — поправка  $i$ -го порядку малості. (11.7) набуває вигляду

$$i\hbar \frac{d}{dt} (a_m^0 + a_m^1 + \dots) = \sum_k (m|V(t)|k) (a_k^0 + a_k^1 + \dots).$$

Прирівнюючи члени однакового порядку малості, приходимо до системи рівнянь:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da_m^1}{dt} &= \sum_k (m|V(t)|k) a_k^0, \\ i\hbar \frac{da_m^2}{dt} &= \sum_k (m|V(t)|k) a_k^1, \\ &\dots \end{aligned} \quad (11.9)$$

Розв'язки цих рівнянь одержуються безпосереднім інтегруванням по часу. Дійсно,

$$a_m^1 = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \sum_k (m|V(t')|k) a_k^0 dt' = -\frac{i}{\hbar} \sum_k a_k^0 \int_0^t (m|V(t')|k) dt' \quad (11.10)$$

$$a_m^2 = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{k,l} a_l^0 \int_0^t (m|V(t')|k) dt' \int_0^{t'} (k|V(t'')|l) dt''. \quad (11.11)$$

Припустимо тепер, що незбурена система перебувала у певному  $n$ -му стаціонарному стані. Тоді  $\alpha_i^0 = \delta_{in}$  і формули (11.10) та (11.11) набувають, відповідно, такого вигляду:

$$a_{kn}^1 = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t (k|V(t')|n) dt' = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{kn} e^{i\omega_{kn}t'} dt', \quad (11.12)$$

$$a_{kn}^2 = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_l \int_0^t V_{kl} e^{i\omega_{kl}t'} dt' \cdot \int_0^{t'} V_{ln} e^{i\omega_{ln}t''} dt'', \quad (11.13)$$

де другий індекс введений для коефіцієнтів  $a$  з тим, щоб зазначити, що обчислюються поправки саме до функції  $n$ -го стаціонарного стану незбуреної системи, а  $\omega_{kn} = (E_k^0 - E_n^0)/\hbar$ . Відповідно, можна визначити й вищі наближення, але практично досить буває перших наближень, явно записаних вище.

Попередні формули записувались так, як існував би лише дискретний спектр незбурених рівнів. Якщо так само як і раніше мати на увазі збурення стану дискретного спектра  $\psi_n^0$ , то узагальнення на випадок наявності неперервної частини спектра зводиться просто до приєднання до правих частин одержаних формул відповідних інтегральних членів.

Наведемо приклад періодичного в часі збурення

$$V = A e^{-i\omega t} + B e^{i\omega t},$$

де оператори  $A$  та  $B$  не залежать від часу. Із самоспряженості  $V$  випливає ермітовість відповідної матриці  $V_{nm} = \bar{V}_{mn}$ , звідки, як легко бачити, випливає, що  $B_{nm} = \bar{A}_{mn}$ . Зважаючи на це, одержимо

$$(k|V(t)|n) = V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} = A_{kn} e^{i(\omega_{kn}-\omega)t} + \bar{A}_{nk} e^{i(\omega_{kn}+\omega)t}. \quad (11.14)$$

Обчислення згідно з (11.12) дає

$$a_{kn}^1 = \frac{1 - e^{i(\omega_{kn}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{kn}-\omega)} A_{kn} + \frac{1 - e^{i(\omega_{kn}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{kn}+\omega)} \bar{A}_{nk}. \quad (11.15)$$

Ці вирази, очевидно, придатні до застосування при умові

$$E_k^0 - E_n^0 \neq \hbar\omega, \quad (11.16)$$

в протилежному разі поправочний член  $a_{kn}^1$  перестає бути малим. Якщо стан  $k$  належить до неперервного спектра (відмітимо це заміною дискретного індексу  $k$  на неперервний індекс  $\nu$ ), умова придатності теорії збурень запишеться у вигляді

$$E_{\nu_{\min}}^0 - E_n^0 > \hbar\omega, \quad (11.17)$$

де  $E_{\nu_{\min}}^0$  — найнижчий рівень неперервного спектра (вважається, як звичайно буває, що неперервний спектр лежить вище ніж дискретний).

В цьому випадку знаменники у (11.15) будуть додатні:

$$\hbar(\omega_{\nu} + \omega) = E_{\nu}^0 - E_n^0 + \hbar\omega > 0,$$

$$\hbar(\omega_{\nu} - \omega) = E_{\nu}^0 - E_n^0 - \hbar\omega > 0,$$

але у другому випадку можлива близькість до «резонансу»:

$$E_{\nu}^0 \approx E_n^0 + \hbar\omega. \quad (11.18)$$

Отже, головне значення будуть мати ті стани неперервного спектра, для яких має місце приблизний резонанс (11.18). При цьому цей знаменник не повинен бути все-таки настільки малим, щоб вся поправка стала великою у порівнянні з нульовим наближенням.

#### Квантові переходи у дискретному спектрі

Нехай збурення  $V(t)$  діє на протязі скінченного проміжку часу  $(0, T)$  або досить швидко згасає при  $t \rightarrow \pm\infty$ . Якщо незбурена система перебувала в стаціонарному стані  $\psi_n^0$  дискретного спектра, то в деякий довільний момент часу  $t$  після початку дії збурення стан системи опишеться функцією

$$\psi = \sum_k a_{kn} \psi_k^0,$$

де в першому наближенні теорії збурень<sup>1</sup> ( $a_{kn} = a_{kn}^1 + a_{kn}^2$ )

$$a_{kn} = \delta_{kn} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_{kn} e^{i\omega_{kn}t'} dt'. \quad (11.19)$$

Коли час дії збурення минає (або в границі  $t \rightarrow +\infty$ ), коефіцієнти приймають знов сталі значення  $a_{kn}(\infty)$  і стан системи буде описуватися хвильовою функцією

$$\psi = \sum_k a_{kn}(\infty) \psi_k^0, \quad (11.20)$$

яка задовольняє незбуреному хвильовому рівнянню. Система коефіцієнтів  $a_{kn}(\infty)$  не співпадає з системою  $a_{kn}^0 = \delta_{kn}$ . Тепер, згідно із статистичним постулатом, квадрат модуля  $a_{kn}(\infty)$  дає імовірність того, що при вимірюванні енергії ми одержимо результат  $E_k^0$ . Таким чином, внаслідок дії збурення система, що перебувала в стаціонарному стані з енергією  $E_n^0$ , переходить у новий стан, в якому одержання при вимірюванні енергії  $E_k^0 \neq E_n^0$  має відмінну від нуля імовірність, рівну  $|a_{kn}(\infty)|^2$ . Прийнято говорити, що  $|a_{kn}(\infty)|^2$  визначає імовірність переходу системи з первісного стану з енергією  $E_n^0$  в інший стан з енергією  $E_k^0$ . Цей вислів є невдалим, але ми будемо його вживати, розуміючи під ним зміст, поданий вище. Позначаючи імовірність переходу ( $n \rightarrow k$ )  $\Delta W_{nk}$ , маємо

$$\Delta W_{nk} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} V_{kn} e^{i\omega_{kn}t} dt \right|^2. \quad (11.21)$$

Розкладемо збурення як функцію часу в інтеграл Фур'є:

$$V(x, y, z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} V(x, y, z, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (11.22)$$

і запишемо матричний елемент збурення

<sup>1</sup> Нижня границя інтегрування вибирається так, щоб при  $t = -\infty$  всі  $a_{kn}^1$  були рівні нулеві. Коли інтервал дії збурення є  $(0, T)$ , формула залишається вірною; лише треба вважати, що  $V(t) \equiv 0$ , коли  $t < 0$  та  $t > T$ .

$$V_{kn} = \int \bar{\Psi}_k^0 V(x, y, z, t) \Psi_n^0 d\tau = \\ = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} d\omega \int \bar{\Psi}_k^0 V(x, y, z, \omega) \Psi_n^0 d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} V_{kn}(\omega) d\omega,$$

де  $V_{kn}(\omega)$  — матричний елемент Фур'є-амплітуди частоти  $\omega$ . Обертаючи інтеграл Фур'є, маємо

$$V_{kn}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} V_{kn} e^{i\omega t} dt. \quad (11.23)$$

З порівняння цього виразу з (11.21) знаходимо, що

$$\Delta W_{nk} = \frac{4\pi^2}{h^2} |V_{kn}(\omega_{kn})|^2. \quad (11.24)$$

Ця формула вказує на резонансний характер переходу. Імовірність переходу відмінна від нуля лише тоді, коли в Фур'є-спектрі збурення міститься частота  $\omega_{kn}$ . Формула (11.24) має безпосередній зв'язок з сучасним формулюванням принципу відповідності, який ми обговоримо далі в зв'язку з проблемами взаємодії атомних систем з полем випромінювання.

Зауважимо, що коли збурення  $V(t)$  мало змінюється на проміжку часу порядку  $1/\omega_{kn}$ , то інтеграл у (11.21) дуже малий. В границі як завжди повільно змінюваного збурення інтеграл зводиться до дельта-функції  $\delta(\omega_{kn})$ , помноженої на множник, не залежний від часу. Таким чином, в цьому випадку імовірність переходів із зміною енергії ( $\omega_{kn} \neq 0$ ) прямує до нуля.

**Імовірність переходів в стани неперервного спектра під дією періодичного збурення**

Нехай у початковий момент часу  $t=0$  система перебуває у  $n$ -му стаціонарному стані дискретного спектра. Розглянемо перехід у стани неперервного спектра під дією періодичного збурення. У формулі (11.15) залишимо лише головний резонансний член із знаменником, рівним  $\omega_{vn} - \omega$ , де  $v$  характеризує стани неперервного спектра. Тоді, згідно з (11.19), матимемо у першому наближенні

$$a_{vn} = -\frac{i}{h} \int_0^t V_{vn}(t') dt' = -A_{vn} \frac{e^{i(\omega_{vn}-\omega)t} - 1}{h(\omega_{vn}-\omega)}, \quad (11.25)$$

$$|a_{vn}|^2 = |A_{vn}|^2 \frac{2(1 - \cos(\omega_{vn}-\omega)t)}{h^2(\omega_{vn}-\omega)^2} = |A_{vn}|^2 \frac{4 \sin^2 \frac{\omega_{vn}-\omega}{2} t}{h^2(\omega_{vn}-\omega)^2}. \quad (11.26)$$

При великих  $t$  ( $t \rightarrow \infty$ )

$$|a_{vn}|^2 = \frac{\pi}{h^2} |A_{vn}|^2 t \delta\left(\frac{\omega_{vn}-\omega}{2}\right), \quad (11.27)$$

оскільки, як відомо,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\pi t \alpha^2} = \delta(\alpha),$$

де  $\delta(\alpha)$  — дельта-функція.

Використовуючи властивість дельта-функції  $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$ , маємо

$$|a_{vn}|^2 = \frac{2\pi}{h} |A_{vn}|^2 \cdot t \delta(E_v^0 - E_n^0 - h\omega). \quad (11.28)$$

Імовірність переходу з дискретного первісного стану у стан неперервного спектра, що лежить у інтервалі  $v, v + dv$ , є  $|a_{vn}|^2 dv$ . Для цієї імовірності, розрахованої на одиницю часу, одержимо таку асимптотичну формулу, вірну для великих  $t$ :

$$dW_{nv} = \frac{2\pi}{h} |A_{vn}|^2 \delta(E_v^0 - E_n^0 - h\omega) dv. \quad (11.29)$$

Вираз для імовірності є відмінний від нуля лише при точному резонансі  $E_v^0 = E_n^0 + h\omega$ . В дійсності цей результат вірний лише асимптотично, оскільки  $\delta$ -функція появляється точно лише при  $t \rightarrow \infty$ . В загальному випадку ми маємо справу не з  $\delta$ -функцією, але з функцією, що володіє різким максимумом так, що враховуються й стани, близькі до резонансного — «нечіткий» резонанс.

Коли початковий стан теж належить до неперервного спектра ( $v_0$ ), тобто коли маємо  $a_{v_0 v}^0 = \delta(v - v_0)$ , то формули легко узагальнюються:

$$|a_{v_0 v}|^2 = \frac{2\pi}{h} |A_{v_0 v}|^2 t \delta(E_v^0 - E_{v_0}^0 - h\omega), \quad (11.30)$$

$$dW_{v_0 v} = \frac{2\pi}{h} |A_{v_0 v}|^2 \delta(E_v^0 - E_{v_0}^0 - h\omega) dv. \quad (11.31)$$

#### Переходи під дією постійного збурення

Повернемося до загальних формул теорії квантових переходів, формально записаних для дискретного спектра, та розглянемо збурення, не залежні від часу. Тоді матричні елементи збурення можна записати в такому вигляді:

$$V_{mn}(t) = V_{mn} e^{i\omega_{mn}t},$$

де  $V_{mn}$  не залежить від часу.

Використовуючи ці вирази, ми можемо записати формули (11.12), (11.13) у вигляді

$$a_{mn}^1 = -\frac{i}{h} \int_0^t V_{mn} e^{i\omega_{mn}t'} dt' = -\frac{i}{h} \frac{V_{mn}}{i\omega_{mn}} \int_0^t e^{u'} du' = \\ = \frac{1 - e^{\frac{i}{h}(E_m^0 - E_n^0)t}}{E_m^0 - E_n^0} V_{mn}, \quad (11.32)$$

$$a_{mn}^2 = \sum_k \frac{V_{mk} V_{kn}}{E_k^0 - E_n^0} \left\{ \frac{e^{\frac{i}{h}(E_m^0 - E_n^0)t} - 1}{E_m^0 - E_n^0} - \frac{e^{\frac{i}{h}(E_m^0 - E_k^0)t} - 1}{E_m^0 - E_k^0} \right\}, \quad (11.33)$$

і для неперервного спектра, відповідно,

$$a_{v_0 v}^1 = \frac{e^{\frac{i}{h}(E_v^0 - E_{v_0}^0)t} - 1}{E_v^0 - E_{v_0}^0} V_{v_0 v}. \quad (11.34)$$

Коли нас цікавить імовірність переходів у неперервному спектрі, що є найважливішим для випадку постійного в часі збурення, то питання може бути поставлене так. Відомо, що в початковий момент часу система перебувала в одному з станів, який відповідає деякій енергії (у неперервному спектрі стани майже завжди вироджені), треба зна-

йти імовірність переходу в інший стан тої самої енергії. Аналогічно тому, як це було зроблено для періодичного збурення, для великих значень  $t$  ми одержимо<sup>1</sup>

$$dW_{\nu_0} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\nu_0}|^2 \delta(E_0^0 - E_\nu^0) d\nu. \quad (11.35)$$

Цей вираз можна безпосередньо одержати з формули (11.29), покладаючи  $\omega = 0$ . Зауважимо знову, що одержана формула асимптотична; в дійсності резонанс не повинен бути таким різким. Тут так само, як і при переходах з дискретного спектра у неперервний та з неперервного у дискретний, ми маємо ряд близьких «резонансних» станів і має рацію говорити лише про імовірність переходу в малий інтервал станів, рівних або трохи відмінних за енергією. Такий нерізкий резонанс не означає порушення закону збереження енергії, бо при постійному збуренні власні значення енергії частинки визначаються як власні значення оператора  $H^0 + V$ , а не як власні значення  $H^0$ .

Узагальнюючи формули, одержані для дискретного спектра, ми можемо для збуреної функції у першому наближенні записати вираз

$$\psi_{\nu_0} = \left\{ \psi_{\nu_0}^0 + \int \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0)t}}{E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0} V_{\nu\nu_0} \psi_\nu^0 d\nu \right\} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\nu_0}^0 t}, \quad (11.36)$$

де  $\psi_{\nu_0}^0$  — функція початкового стаціонарного (незбуреного) стану, не залежна від часу.

Для визначення асимптотичного вигляду  $\psi_{\nu_0}$  при великих  $t$  видимо окремо інтегрування по енергії, тобто запишемо  $d\nu = dE_\nu^0 d\mu$ , де  $d\mu$  означає диференціали інших величин, що визначають стан, коли вони теж неперервні, та розглянемо інтеграл по енергії формально як інтеграл у комплексній площині<sup>2</sup>. Тоді інтеграл

$$\int \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0)t}}{E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0} V_{\nu\nu_0} \psi_\nu^0 dE_\nu^0,$$

що береться вздовж дійсної осі, можна провести по шляху інтегрування, зсунутому у нижню півплощину, оскільки підінтегральний вираз не має особливостей на дійсній осі. Після цього розіб'ємо інтеграл на два:

$$\int \frac{dE_\nu^0}{E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0} V_{\nu\nu_0} \psi_\nu^0, \quad \int \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0)t} dE_\nu^0}{E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0} V_{\nu\nu_0} \psi_\nu^0.$$

При інтегруванні вздовж дійсної осі таке розбиття не має змісту, бо інтеграл розбігається в точці резонансу ( $E_\nu^0 = E_{\nu_0}^0$ ).

Завдяки тому, що у нижній півплощині  $\text{Im}(E_\nu^0) < 0$ , у другому інтегралі появиться множник  $e^{\frac{i}{\hbar}\text{Im}(E_\nu^0)t}$  і цей інтеграл при  $t \rightarrow \infty$  прямуватиме до нуля. В першому інтегралі можна при цьому здійснити інтегрування вздовж дійсної осі з обходом знизу резонансної точки (шлях інтегрування на рис. 12).



Рис. 12

<sup>1</sup> Зауважимо, що  $dW_{\nu_0}$  визначає кількість переходів в одиницю часу, розмірність  $dW_{\nu_0}$  залежить від способу нормування хвильових функцій неперервного спектра.

<sup>2</sup> Див. Л. Ландау і Е. Лифшиц, Квантовая механика, ч. 1, ГИТТЛ, М.—Л. (1948), § 43.

Отже, для збуреної функції у першому наближенні одержуємо

$$\psi_{\nu_0} = \left\{ \psi_{\nu_0}^0 + \int \frac{V_{\nu\nu_0}}{E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0} \psi_\nu^0 d\nu \right\} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\nu_0}^0 t}, \quad (11.37)$$

де інтеграл обчислюється по шляху, зазначеному вище. Одержана формула повністю аналогічна відповідній формулі теорії збурень не залежних від часу для дискретного спектра, вона визначає у першому наближенні розв'язок збуреного рівняння Шредінгера, де  $H = H^0 + V$ .

Коли  $V_{\nu\nu_0} = 0$  (див. (11.34)), основну роль починають відігравати члени другого наближення і імовірність переходу буде визначатися виразом  $|a_{\nu\nu_0}^2|^2$ .

Виходячи з формули (11.33) після заміни позначень, відповідно до розгляду неперервного спектра (сума одночасно замінюється на інтеграл), ми після нескладних обчислень можемо одержати асимптотичну формулу ( $t \rightarrow \infty$ ) для імовірності переходу в одиницю часу:

$$dW_{\nu_0} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \frac{V_{\nu\nu'} V_{\nu'\nu_0}}{E_{\nu_0}^0 - E_{\nu'}^0} d\nu' \right|^2 \delta(E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0) d\nu. \quad (11.38)$$

Якщо  $V_{\nu\nu_0} \neq 0$ , то повна формула в другому наближенні буде такою:

$$dW_{\nu_0} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V_{\nu\nu_0} + \int \frac{V_{\nu\nu'} V_{\nu'\nu_0}}{E_{\nu_0}^0 - E_{\nu'}^0} d\nu' \right|^2 \delta(E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0) d\nu. \quad (11.39)$$

Відповідна функція у другому наближенні має вигляд:

$$\psi_{\nu_0} = \left\{ \psi_{\nu_0}^0 + \int \left[ V_{\nu\nu_0} + \int \frac{V_{\nu\nu'} V_{\nu'\nu_0}}{E_{\nu_0}^0 - E_{\nu'}^0} d\nu' \right] \frac{\psi_\nu^0}{E_{\nu_0}^0 - E_\nu^0} d\nu \right\} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\nu_0}^0 t}. \quad (11.40)$$

Для дискретного спектра мають місце аналогічні вирази, в яких інтеграл заступаються сумами.

Виписані інтегралі, взагалі кажучи, беруться так, як це було пояснено у випадку першого наближення, але частіше точка  $E_{\nu_0}^0 = E_\nu^0$  не є особливою і інтегрування у членах другого наближення можна вести просто вздовж дійсної осі.

Стани, по яких проводиться інтегрування у (11.39), називаються проміжними станами. Вони, взагалі кажучи, належать як дискретному, так і неперервному спектрам. Відсутність резонансної умови для цих станів не означає порушення закону збереження енергії, бо, як вже зазначалося, при постійному в часі збуренні енергія системи визначається власними значеннями оператора  $H^0 + V$ , в той час, коли  $E_\nu^0$  є власні значення незбуреного оператора  $H^0$ .

В теорії переходів під дією постійного в часі збурення практично розглядаються завжди або переходи у неперервному спектрі, або переходи із дискретного спектра до неперервного. Переходи тільки у дискретному спектрі розглядати не доводиться, оскільки переходи із «збереженням» енергії для чисто дискретного спектра можуть мати зміст лише у рідких випадках.

Зауважимо, на закінчення, таке. Якщо нас цікавить побудова розв'язку хвильового рівняння для квазідискретного спектра, коли збурення не задовольняє умові малості у порівнянні з віддалами між рівнями незбуреної задачі, ми можемо йти шляхом загальної теорії збурень, залежних від часу, тобто розглядати рівняння (11.6), записане у вигляді:



$$ih \sum_k \psi_k^0 \frac{da_k}{dt} = V\psi,$$

звідки

$$ih \frac{da_m}{dt} = \int \bar{\psi}_m^0 V \psi d\tau, \quad (11.41)$$

де  $\psi = \sum_k a_k(t) \psi_k^0$ . Якщо тепер вдається розкласти  $V\psi$  в ряд по системі функцій стаціонарних станів незбуреної задачі, ми одержимо закон залежності  $a_k$  від часу.

## § 12. Варіаційний метод

Як відомо, в класичній механіці теорію можна сформулювати за допомогою варіаційного принципу в спосіб, цілком еквівалентний до формалізму Гамільтона. У квантовій механіці ми теж маємо можливість подати варіаційний принцип, еквівалентний рівнянню Шредінгера, для визначення власних значень оператора Гамільтона.

Розглянемо варіаційну задачу

$$\delta I = \delta \int \bar{\psi} (H - E) \psi d\tau = 0, \quad (12.1)$$

де  $H$  — оператор Гамільтона розгляданої системи,  $E$  — параметр, а  $\psi$  — функція, що підлягає варіації. Варіацію під знаком інтеграла треба проводити по  $\psi$  та  $\bar{\psi}$  незалежно, оскільки  $\psi$  — комплексна функція. Проведемо варіацію по  $\bar{\psi}$ :

$$\delta I = \int \delta \bar{\psi} (H - E) \psi d\tau = 0, \quad (12.2)$$

звідки завдяки довільності  $\delta \bar{\psi}$  випливає

$$(H - E) \psi = 0, \quad (12.3)$$

тобто рівняння Шредінгера.

Проведемо тепер варіацію по  $\bar{\psi}$ :

$$\int \bar{\psi} (H - E) \delta \psi d\tau = \int \delta \psi \overline{(H - E) \psi} d\tau = 0, \quad (12.4)$$

де використано самоспряженість оператора  $H$ , звідки випливає:

$$\overline{H\psi} = E\bar{\psi}, \quad (12.5)$$

рівняння, комплексно спряжене до (12.3).

Отже, сформульований варіаційний принцип еквівалентний рівнянню Шредінгера. Розв'язки  $\psi$  варіаційної задачі (12.2) є власними функціями оператора  $H$ , а параметр  $E$  визначає власні значення оператора  $H$ . Варіаційний принцип (12.1) може бути записаний в іншій формі, а саме:

$$\delta \int \bar{\psi} H \psi d\tau = 0, \quad (12.6)$$

при додатковій умові  $\int \bar{\psi} \psi d\tau = 1$ , при цьому  $E$  розглядається як множник Лагранжа для додаткової умови, яка у варіаційній формі має вигляд

$$\delta \int \bar{\psi} \psi d\tau = 0.$$

Взагалі кажучи, варіаційне рівняння (12.2) або (12.6) не означає, що значення

$$\int \bar{\psi} H \psi d\tau = E, \quad (12.7)$$

одержані з його допомогою, є екстремальними значеннями. Дійсно, для того, щоб встановити, чи визначені функції  $\psi$  відповідають екстремуму функціонала  $\int \bar{\psi} H \psi d\tau$ , треба розглянути варіацію цього функціонала не тільки в першому, але й в другому порядку. Для цього розглянемо вирази:

$$\begin{aligned} & \int (\bar{\psi} + \delta \bar{\psi}) H (\psi + \delta \psi) d\tau - \int \bar{\psi} H \psi d\tau = \\ & = \int \delta \bar{\psi} H \psi d\tau + \int \bar{\psi} H \delta \psi d\tau + \int \delta \bar{\psi} H \delta \psi d\tau, \\ & \int (\bar{\psi} + \delta \bar{\psi}) (\psi + \delta \psi) d\tau - \int \bar{\psi} \psi d\tau = \\ & = \int \delta \bar{\psi} \psi d\tau + \int \bar{\psi} \delta \psi d\tau + \int \delta \bar{\psi} \delta \psi d\tau = 0. \end{aligned}$$

Віднімаючи від першого рівняння друге, помножене на  $E$ , що відповідає функції  $\psi$ , знайденій з варіаційного принципу, і враховуючи, що  $H\psi = E\psi$  і  $\bar{H}\psi = E\bar{\psi}$ , одержимо

$$\delta^2 I = \int \delta \bar{\psi} (H - E) \delta \psi d\tau. \quad (12.8)$$

Цей вираз можна вважати другою варіацією розглядуваного функціонала, бо він є величиною другого порядку малості. Знак цієї другої варіації у загальному випадку є неозначеним. Для деяких  $\delta \psi$  він додатний, а для деяких  $\delta \psi$  від'ємний. Таким чином, значення  $E$ , що одержуються за допомогою варіаційного принципу, повинні, в загальному випадку, розглядатися як стаціонарні, а не як екстремальні. Мінімум серед них визначає перше власне значення енергії — енергію основного стану. Функція, що реалізує справжній мінімум функціонала  $I$ , є відповідно хвильовою функцією цього основного стану.

Енергія стаціонарного стану  $E_n$  може бути записана у вигляді, що містить лише перші похідні від функції  $\psi$ , яка є розв'язком варіаційного рівняння (12.2):

$$E_n = \int \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \bar{\psi} \nabla \psi + U \bar{\psi} \psi \right) d\tau, \quad (12.9)$$

якщо

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U.$$

Для того щоб за допомогою варіаційного принципу послідовно визначати рівні енергії системи, треба додержуватись такого порядку обчислення. Для визначення основного стану  $E_0, \psi_0$ , як вже зазначалося, треба розглянути задачу на мінімум функціонала

$$\int \bar{\psi} H \psi d\tau \quad (12.10)$$

при єдиній додатковій умові нормування функції  $\psi$ . Для визначення наступного стану, тобто  $E_1$  та  $\psi_1$ , треба знову розглянути задачу на мінімум того ж функціонала при додаткових умовах нормування шуканої функції та ортогональності її до функції основного стану  $\psi_0$ . Якщо ми розташуємо стани за зростанням енергії та припустимо, що нам відомі хвильові функції  $\psi_0, \dots, \psi_{n-1}$  перших  $n$  станів, то для знаходження хвильової функції наступного стану  $\psi_n$  треба знайти мінімум функціонала

$$\int \bar{\psi} H \psi d\tau$$

при додаткових умовах

$$\int \bar{\psi} \psi d\tau = 1, \quad \int \bar{\psi} \psi_m d\tau = 0, \quad m = 0, \dots, n-1.$$

#### Варіаційний метод як наближений метод

Велике практичне значення варіаційний метод має при знаходженні наближених розв'язків рівняння Шредінгера і відповідного наближеного визначення власних значень енергії.

Варіаційний метод є найбільш радикальним у проблемі уточнення функцій стаціонарних станів та значень рівнів енергії, здобутих за допомогою інших наближених методів.

Припустимо, наприклад, що  $\psi(x, y, z, \mu)$  при відповідному доборі значення параметра  $\mu$  може апроксимувати одну з власних функцій оператора Гамільтона  $H$  розглядуваної системи. Це оптимальне значення параметра  $\mu$  може бути визначене з варіаційного принципу, а саме:  $\mu$  визначається рівнянням

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mu} \int \bar{\psi}(x, y, z, \mu) H \psi(x, y, z, \mu) d\tau = \\ = E \frac{\partial}{\partial \mu} \int \bar{\psi}(x, y, z, \mu) \psi(x, y, z, \mu) d\tau. \end{aligned} \quad (12.11)$$

Якщо функція  $\psi$  нормована для кожного значення  $\mu$ , то рівняння спрощується:

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \int \bar{\psi}(x, y, z, \mu) H \psi(x, y, z, \mu) d\tau = 0. \quad (12.12)$$

Цей метод застосовується на практиці найчастіше. Для наближеного визначення енергії основного стану системи за допомогою варіаційного методу розглянемо такі міркування. Нехай  $\psi$  деяка, взагалі кажучи, невизначена, нормована функція. Розкладемо її в ряд по власних функціях оператора енергії

$$\psi = \sum_E C(E) \psi_E,$$

де  $H \psi_E = E \psi_E$ .

Тоді

$$\int \bar{\psi} H \psi d\tau = \sum E |C(E)|^2. \quad (12.13)$$

Замінюючи тепер у правій частині всі  $E$  на  $E_0$  — власне значення, що відповідає основному стану системи, матимемо

$$\int \bar{\psi} H \psi d\tau \geq E_0 \sum_E |C(E)|^2, \quad (12.14)$$

або, оскільки з нормованості  $\psi$  випливає, що  $\sum_E |C(E)|^2 = 1$ ,

$$E_0 \leq \int \bar{\psi} H \psi d\tau. \quad (12.15)$$

В загальному випадку ненормованої квадратично інтегрувальної функції  $\psi$  маємо

$$E_0 \leq \frac{\int \bar{\psi} H \psi d\tau}{\int \bar{\psi} \psi d\tau}. \quad (12.16)$$

Мінімізація функціонала, що стоїть у правій частині нерівностей (12.15) або (12.16), приводить до визначення верхньої межі для енергії основного стану. Практично функцію  $\psi$  — так звану «пробну функцію» — вибирають на підставі додаткових фізичних міркувань та вводять достатню кількість параметрів  $\mu_i$ , які визначаються так само, як і у попередньому прикладі.

Задача знаходження верхньої межі для вищих рівнів, схематично описана вище для основного рівня, передбачає конструкцію пробних функцій, що ортогональні до вже знайденої сукупності функцій нижчих станів. Наприклад, якщо відома вже функція основного стану  $\psi_0$ , то пробну функцію для першого збудженого стану, ортогональну до  $\psi_0$ , можна взяти у вигляді

$$\psi_1 = \psi - \psi_0 \int \bar{\psi}_0 \psi d\tau, \quad (12.17)$$

де  $\psi$  підбирається з умови мінімуму функціонала:

$$\int \bar{\psi} H \psi d\tau. \quad (12.18)$$

Аналогічно конструюються функції вищих станів.

На закінчення наведемо деякі додаткові зауваження.

За допомогою варіаційного методу можна довести корисну теорему про відсутність вузлів у функції основного стану  $\psi_0$ . Ця теорема має місце для функцій, які описують стан системи, що складається з одної частинки в заданому полі, та для випадку двох частинок, але, взагалі кажучи, вона не має місця для системи багатьох частинок.

Якщо  $\psi_0$  не має вузлів, то вона має той самий знак у всьому просторі. Звідси випливає, що функції вищих стаціонарних станів повинні мати вузли, бо інакше вони не будуть ортогональними до  $\psi_0$ . З того, що  $\psi_0$  не має вузлів, випливає, що основний енергетичний рівень не вироджений. Дійсно, припустимо протилежне. Нехай  $\psi_0$  та  $\psi_0'$  дві різні функції, що відповідають енергії  $E_0$ . Тоді довільна лінійна комбінація  $C_1 \psi_0 + C_2 \psi_0'$  буде теж власною функцією оператора Гамільтона для того ж самого власного значення  $E_0$ , але, добираючи у відповідний спосіб довільні сталі  $C_1$  та  $C_2$ , можна добитися того, що побудована лінійна комбінація обернеться в нуль у довільній наперед заданій точці простору, що суперечить теоремі про відсутність вузлів функції основного стану.

Коли рух відбувається у обмеженій частині простору, то на границях області руху повинна виконуватись гранична умова  $\psi = 0$ . Цю умову треба долучити до умов, при яких визначається мінімум

функціонала  $I$ . Теорема про відсутність вузлів функції основного стану твердить в цьому випадку, що  $\psi_0$  не має вузлів всередині області руху системи.

При збільшенні (розширенні) області руху системи рівні енергії, визначені з варіаційного принципу, можуть лише понизитись. Цей висновок впливає з того, що при розширенні області руху множина конкуруючих функцій, які треба розглядати при мінімізації нашого функціонала, збільшується.

При конкретному розв'язанні проблеми власних значень за допомогою прямого варіаційного методу при повній системі додаткових умов фізичний зміст треба надавати лише найнижчому з екстремальних (мінімальних) значень функціонала, розглядуваного на даному класі функцій. Інші мінімуми можуть бути наслідком недостатньої «еластичності» обраної форми для пробної (апроксимуючої) функції, яка містить набір незалежних параметрів  $\mu_i$ , і можуть зникати при переході до більш загальних апроксимацій. Ми не будемо зупинятись на обговоренні різних методів розв'язування варіаційних проблем і відповідних критеріїв можливості їх застосування та оцінок точності. Загальну теорію та обговорення відомих методів можна знайти в спеціальних книжках<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> С. Г. Михлин, Прямые методы в математической физике, ГИТТЛ, М.—Л. (1950). Див. також Ф. М. Морс и Г. Фешбах, Методы теоретической физики, т. II, ИЛ, М. (1960), гл. 9, § 94.

## Розділ V

### ЕЛЕКТРОН У ЗОВНІШНЬОМУ ЕЛЕКТРОСТАТИЧНОМУ ПОЛІ

#### § 13. Електростатичне поле з центральною симетрією

Серед задач про рух мікрочастинки, наприклад електрона, у заданому зовнішньому полі особливе значення має задача про рух електрона у полі з центральною симетрією. Цей випадок охоплює теорію атома водню і дає в певному наближенні теорію спектрів атомів з одним валентним електроном. У випадку атома водню задача про рух електрона відносно ядра формулюється як задача про рух електрона в полі Кулона так, що потенціальна енергія електрона  $U(x, y, z)$ , яка фігурує у рівнянні Шредінгера, дорівнює

$$U(x, y, z) = U(r) = -\frac{e^2}{r}, \quad (13.1)$$

де  $r$  — віддаль між електроном і ядром. Як ми побачимо далі, ця задача розв'язується точно до кінця і в такий спосіб одержується теорія водневих спектрів. Лише так звана тонка структура енергетичного спектра не може бути встановлена без урахування теорії відносності і знаходить своє пояснення в теорії Дірака.

У багатоелектронних атомах справа є складнішою. Коли ми маємо систему взаємодіючих між собою електронів, то, як буде з'ясовано далі — при розгляді квантової механіки системи частинок, можна говорити лише про хвильову функцію всієї системи —  $\psi$ -функцію, яка залежить від координат усіх електронів, що входять до складу атома. Квадрат модуля цієї хвильової функції дає густину імовірності певної конфігурації всієї системи.

В дійсності визначення точної багатоелектронної хвильової функції стає неможливим через непереборні математичні труднощі і ми змушені будувати наближені методи, в яких хвильова функція системи в той чи інший спосіб апроксимується сукупністю функцій, залежних від координат окремих електронів. Цим самим багатоелектронна задача наближено зводиться до ряду одноелектронних задач. Для валентного електрона має зміст наближення, в якому розглядається рух цього електрона в полі, утвореному нерухомих ядром та всіма внутрішніми електронами. Це поле теж володіє центральною симетрією, але не збігається з чисто кулонівським. Отже, розгляд задачі про електрон у центральному полі дає багаті фізичні наслідки.

#### Інтеграли руху

Хвильове рівняння для електрона у центральносиметричному полі має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(r) \psi - i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad (13.2)$$

де  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ , якщо початок координат обрано в ядрі. Розглянемо питання про інтеграли рівнянь руху. У класичній механіці для центрального поля інтегралами руху були складові моменту кількості руху. Перевіримо, чи не буде мати місця у квантовій механіці аналогічне положення. Для цього перевіримо, чи комутують оператори  $m_x$ ,  $m_y$ ,  $m_z$  з оператором Гамільтона  $H$ . Обчислимо, наприклад, комутатор  $m_z$  з оператором Лапласа та  $U(r)$ , зокрема. Оскільки

$$m_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right),$$

маємо

$$\begin{aligned} \Delta m_z \psi - m_z \Delta \psi &= \frac{\hbar}{i} \left[ \Delta \left( x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - x \frac{\partial \Delta \psi}{\partial y} + y \frac{\partial \Delta \psi}{\partial x} \right] = \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \right) = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U(r) m_z \psi - m_z U(r) \psi &= \frac{\hbar}{i} \left[ U(r) \left( x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - x \frac{\partial U \psi}{\partial y} + y \frac{\partial U \psi}{\partial x} \right] = \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial U(r)}{\partial x} - x \frac{\partial U(r)}{\partial y} \right) \psi = \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial U}{\partial r} \frac{x}{r} - x \frac{\partial U}{\partial r} \frac{y}{r} \right) \psi = 0. \end{aligned}$$

Отже,  $H m_z - m_z H = 0$ . В зв'язку з симетрією відносно координат  $x, y, z$  можемо записати:

$$\begin{aligned} H m_x - m_x H &= 0, \\ H m_y - m_y H &= 0, \\ H m_z - m_z H &= 0. \end{aligned} \quad (13.3)$$

Таким чином, оператори складових моменту кількості руху є інтегралами руху. Як відомо, ці оператори не комутують між собою (див. (5.42)), у зв'язку з цим розглянемо оператор квадрата моменту кількості руху

$$m^2 = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 \quad (13.4)$$

і покажемо, що він комутує з кожним з  $m_{x_i}$  та з оператором  $H$ . Дійсно,

$$\begin{aligned} m_x^2 m_z - m_z m_x^2 &= m_x (m_x m_z - m_z m_x) + \\ &+ (m_x m_z - m_z m_x) m_x = -i\hbar (m_x m_y + m_y m_x), \\ m_y^2 m_z - m_z m_y^2 &= m_y (m_y m_z - m_z m_y) + (m_y m_z - m_z m_y) m_y = \\ &= i\hbar (m_x m_y + m_y m_x), \\ m_z^2 m_z - m_z m_z^2 &= 0. \end{aligned}$$

Додаючи праві та ліві частини цих рівностей, одержуємо

$$m^2 m_z - m_z m^2 = 0$$

і, аналогічно,

$$m^2 m_x - m_x m^2 = 0,$$

$$m^2 m_y - m_y m^2 = 0. \quad (13.5)$$

З другого боку, оскільки, як було показано, кожний з операторів  $m_x$ ,  $m_y$ ,  $m_z$  комутує з  $H$ , то і сума їх квадратів теж комутує з  $H$ :

$$H m^2 - m^2 H = 0. \quad (13.6)$$

Таким чином, оператори  $m_x$ ,  $m_y$ ,  $m_z$ ,  $H$ , що комутують між собою, є інтегралами руху. З факту комутативності  $m_x$ ,  $m_y$ ,  $m_z$ ,  $H$  між собою випливає існування спільних власних функцій цих операторів, тобто існування спільних розв'язків трьох рівнянь:  $H\psi = E\psi$ ,  $m_x^2\psi = \lambda\psi$ ,  $m_y^2\psi = m_z^2\psi$ .

#### Розділення змінних

Введемо зараз сферичні координати відповідно до сферичної симетрії проблеми. Покладемо

$$x = r \sin\theta \cos\varphi, \quad y = r \sin\theta \sin\varphi, \quad z = r \cos\theta.$$

Виразивши похідні по сферичних координатах через похідні по декартових координатах, матимемо<sup>1</sup>

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial r} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial r}, \quad \text{або} \quad r \frac{\partial}{\partial r} = x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z}, \quad (13.7)$$

і для оператора  $m_z$  в сферичних координатах згідно з (5.44)

$$m_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Запишемо тепер вираз

$$\begin{aligned} m^2 = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 &= -\hbar^2 \left[ y^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} - y \frac{\partial}{\partial z} \left( z \frac{\partial}{\partial y} \right) - z \frac{\partial}{\partial y} \left( y \frac{\partial}{\partial z} \right) + \right. \\ &+ \dots \left. \right] = -\hbar^2 \left[ \left( y^2 + z^2 \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - 2x \frac{\partial}{\partial x} \dots \right], \end{aligned} \quad (13.8)$$

де невиспані члени одержуються з вивисаних шляхом циклічної перестановки. Користуючись тотожністю

$$\left( x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 = x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots + x \frac{\partial}{\partial x} + \dots + 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z},$$

або

$$x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots + 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} = \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 - r \frac{\partial}{\partial r},$$

ми можемо (13.8) переписати у вигляді

$$m^2 = -\hbar^2 \left( r^2 \Delta - r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2r \frac{\partial}{\partial r} \right). \quad (13.9)$$

Звідси маємо вираз для оператора Лапласа:

$$\Delta = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{m^2}{r^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}. \quad (13.10)$$

Порівнюючи останній вираз із відомим виразом оператора Лапласа у сферичних координатах —

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

одержуємо остаточно

$$m^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (13.11)$$

<sup>1</sup> Треба прийняти до уваги, що  $\frac{\partial x_i}{\partial r} = \frac{x_i}{r}$ .

Рівняння

$$-\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left( \sin\vartheta \frac{\partial f}{\partial\vartheta} \right) - \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2} = \alpha f,$$

як можна показати, має розв'язки, скінченні у всьому просторі незалежних змінних, лише тоді, коли параметр  $\alpha = l(l+1)$ , де  $l$  є цілим числом ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ). Відповідні розв'язки є так звані сферичні функції  $f = Y_l$ , а число  $l$  визначає порядок сферичної функції. Звідси випливає, що власні функції оператора  $m^2$  відповідають власним значенням

$$\lambda = h^2 l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \dots). \quad (13.12)$$

Записуючи вираз оператора Гамільтона у сферичних координатах, маємо, що спільні власні функції операторів  $H$  та  $m^2$  задовольняють рівняння

$$H\psi = -\frac{h^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \psi \right] + U(r)\psi = E\psi, \quad (13.13)$$

$$m^2 \psi = -h^2 \left[ \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left( \sin\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial\vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial\varphi^2} \right] = h^2 l(l+1) \psi. \quad (13.14)$$

Досягнуте розділення змінних дозволяє нам шукати розв'язки рівнянь у вигляді добутку двох функцій, одна з яких залежить лише від  $r$ , а друга є сферичною функцією порядку  $l$  (яка залежить від  $\vartheta$  та  $\varphi$ ).

Повна функція стаціонарного стану, що задовольняє хвильовому рівнянню, буде тоді мати вигляд

$$\psi = R(r) Y_l(\vartheta, \varphi) e^{-\frac{i}{h} Et} \quad (13.15)$$

де радіальна функція  $R(r)$  задовольняє рівнянню

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{h^2} [E - U(r)] R = 0. \quad (13.16)$$

Як вже було проілюстровано в задачі про гармонічний осцилятор, знання інтегралів руху дозволило здійснити розділення змінних та відповідно спростити математичну задачу.

Сферичні функції  $Y_l(\vartheta, \varphi)$  є також власними функціями оператора  $m_z$  (як і повинно бути, оскільки  $m_z$  комутує з  $m^2$ ), бо

$$Y_l(\vartheta, \varphi) = P_l^m(\cos\vartheta) e^{im\varphi} \quad (m = 0, \pm 1, \dots) \quad (13.17)$$

(порівн. з (5.45), де  $P_l^m(x)$  є так звані приєднані поліноми Лежандра<sup>1</sup>

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \frac{(x^2-1)^l}{2^l l!} = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} (1-x^2)^{-\frac{m}{2}} \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} \frac{(x^2-1)^l}{2^l l!}, \quad (13.18)$$

визначені як для додатних, так і для від'ємних  $m$ :

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x). \quad (13.19)$$

<sup>1</sup> Звичайні поліноми Лежандра можна визначити формулою

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l.$$

Теорія сферичних функцій подана у додатку № 4.

Числа  $m$  та  $l$  зв'язані певними співвідношеннями. Дійсно, з того, що  $\psi$  є спільною власною функцією операторів  $m_z$  та  $m^2$ , випливає

$$h^2 l(l+1) = \int \bar{\psi} (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) \psi d\tau = h^2 m^2 + \int \bar{\psi} (m_x^2 + m_y^2) \psi d\tau \geq h^2 m^2,$$

або

$$m^2 \leq l(l+1) < \left(l + \frac{1}{2}\right)^2,$$

звідки

$$|m| < l + \frac{1}{2},$$

або, оскільки  $m$  та  $l$  цілі числа,

$$|m| \leq l. \quad (13.20)$$

Це саме впливає формально з виразу (13.18), з якого видно, що при  $|m| > l$  праві частини обертаються в нуль і розв'язку, скінченного у всьому просторі, не існує. Таким чином, при заданому  $l$  число  $m$  може приймати  $2l+1$  значення:

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l. \quad (13.21)$$

Приєднані поліноми Лежандра задовольняють рекурентним співвідношенням, які є корисними у обчисленнях (див. додаток № 4):

$$(2l+1)x P_l^m(x) = (l-m+1) P_{l+1}^m(x) + (l+m) P_{l-1}^m(x).$$

Функції  $P_l^m(x)$  утворюють замкнену систему власних функцій самоспряженого оператора, що стоїть у лівій частині такого рівняння:

$$-\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) \frac{df}{dx} \right] + \frac{m^2}{1-x^2} f = l(l+1) f;$$

тому вони взаємно ортогональні, тобто

$$\int_{-1}^{+1} P_l^m(x) P_{l'}^m(x) dx = 0, \quad \text{коли } l \neq l', \quad (13.22)$$

їх можна також нормувати. Якщо покласти  $\tilde{P}_l^m = C_{lm} P_l^m$  і сформулювати умову нормування та ортогональності

$$\int_{-1}^{+1} \tilde{P}_l^m \tilde{P}_{l'}^m dx = 2\delta_{ll'},$$

то матимемо

$$C_{lm} = \sqrt{2l+1} \cdot \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}.$$

Асимптотичний аналіз рівняння для радіальних функцій

Рівняння (13.16):

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{h^2} [-U(r) + E] R = 0$$

є основним рівнянням, розв'язування якого приводить до встановлення енергетичного спектра системи та точного вигляду повних функцій стаціонарних станів. При заданій функції  $U(r)$  задача, очевидно, полягає

в точній або, якщо це неможливо, наближеній побудові розв'язку. Навіть тоді, коли функція  $U(r)$  є заданою, побудові точного розв'язку передуює аналіз асимптотичної поведінки розв'язку. Цей аналіз майже завжди є необхідним для формулювання граничної умови при розшуках точного розв'язку (див. наступний параграф).

В загальному випадку, без конкретизації функції  $U(r)$ , асимптотичний аналіз дає змогу дійти до якісних висновків, якщо відома асимптотична поведінка  $U(r)$ .

Маючи зараз на увазі атоми з одним оптичним електроном, ми можемо подати асимптотику потенціальної енергії цього електрона у полі ядра та всіх внутрішніх електронів у такому вигляді:

$$U(r) = -\frac{Z^*e^2}{r} + \frac{K}{r^2} + \dots \text{ при } r \rightarrow \infty,$$

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} + f(r) \text{ при } r \rightarrow 0, \quad (13.23)$$

де  $f(r)$  — функція скінченна при  $r=0$ ,  $Ze$  — заряд ядра, а  $Z^*e$  — ефективний заряд, рівний алгебраїчній сумі зарядів ядра та всіх внутрішніх електронів.  $K$  є стала.

Для випадку великих  $r$  ( $r \rightarrow \infty$ ) візьмемо асимптотичну форму розв'язку у вигляді

$$R = r^\beta e^{\alpha r} \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n r^{-n} \right). \quad (13.24)$$

Підставляючи цей вираз у рівняння, після скорочення на множник  $r^\beta e^{\alpha r}$  ми одержимо, прирівнюючи нулю коефіцієнти при відповідних степенях  $r$ , систему рівнянь

$$\alpha^2 + \frac{2m}{\hbar^2} E = 0,$$

$$2(\beta + 1)\alpha + \frac{2m}{\hbar^2} Z^*e^2 = 0 \quad (13.25)$$

та відповідні рівняння для визначення коефіцієнтів  $C_n$ . Визначаючи явно лише параметри  $\alpha$  та  $\beta$ , матимемо

$$\alpha = \pm \sqrt{-2mE/\hbar^2},$$

$$\beta = -1 + Z^*e^2 \alpha / 2E. \quad (13.26)$$

Позначивши тепер значення  $\alpha$  при додатному знаку перед коренем через  $\alpha_1$ , можемо записати асимптотичну форму розв'язку з точністю до головних членів у вигляді

$$R = \frac{1}{r} \left[ C_1 e^{\alpha_1 \left( r + \frac{Z^*e^2}{2E} \ln r \right)} + C_2 e^{-\alpha_1 \left( r + \frac{Z^*e^2}{2E} \ln r \right)} \right]. \quad (13.27)$$

Поведінка знайденого розв'язку залежить від того, додатне чи від'ємне  $E$ . Дійсно, коли  $E > 0$ , то  $\alpha$  — уявне число,  $\alpha_1 = i\sqrt{2mE/\hbar^2}$  і при  $r \rightarrow \infty$   $R(r)$  прямуватиме до нуля, як  $\frac{1}{r}$ . При цьому, однак, інтеграл  $\int_a^\infty r^2 |R(r)|^2 dr$  розбігається ( $\alpha$  — скінченне число). Коли ж  $E < 0$ ,  $\alpha_1$  —

дійсне, і якщо  $C_1 \neq 0$ , то при  $r \rightarrow \infty$   $R(r) \rightarrow \infty$ , а коли  $C_1 = 0$ , то  $R(r) \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$  та відповідний інтеграл нормування збігається.

При малих  $r$  будемо шукати асимптотичну форму розв'язку у вигляді

$$R(r) = r^l \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n r^n \right). \quad (13.28)$$

Підстановка цього виразу в рівняння приводить до співвідношень

$$\gamma(\gamma + 1) = l(l + 1), \quad (13.29)$$

звідки маємо, що  $\gamma = l$ , або  $\gamma = -l - 1$ , і загальний розв'язок, з точністю до головних членів, набуває вигляду

$$R(r) = C' r^l (1 + \dots) + C'' r^{-l-1} (1 + \dots). \quad (13.30)$$

Ми бачимо тут, що для скінченності розв'язку при  $r=0$  треба покласти  $C'' = 0$ . Отже, при  $E > 0$  досить взяти розв'язок, скінченний в нулі, бо всі розв'язки в цьому випадку обертаються в нуль при  $r \rightarrow \infty$ . Таким чином, при  $E > 0$  маємо суцільний спектр оператора  $H^1$ . При  $E < 0$  справа виглядає так. Оскільки ми повинні розглядати розв'язок, скінченний в нулі, то відношення  $C_1 : C_2$  у (13.27) буде цілком певною функцією параметрів рівняння для радіальних функцій, тобто

$$\frac{C_1}{C_2} = F(E, l). \quad (13.31)$$

Лише тоді, коли це відношення дорівнює нулеві, як це видно з попереднього, ми будемо мати розв'язок, скінченний в усьому просторі. Отже, корені рівняння

$$F(E, l) = 0 \quad (13.32)$$

визначатимуть власні значення енергії  $E_{nl}$  ( $n = 1, \dots$ ) дискретного спектра. Підводячи підсумки, бачимо, що спектр оператора Гамільтона буде складатись із дискретної частини (для  $E < 0$ )  $E_{nl}$  та суцільного проміжку  $0 \leq E < \infty$ . Відповідні радіальні функції будемо позначати  $R_{nl}(r)$  та  $R_{El}(r)$ .

Тепер ми можемо записати повну хвильову функцію стаціонарного стану електрона, що рухається в полі з центральною симетрією:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{nl} t\right), \quad E < 0, \quad (13.33)$$

$$\psi_{Elm} = R_{El}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right), \quad E > 0, \quad (13.34)$$

причому радіальні функції вважаються нормованими так, що

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1 \text{ для дискретного спектра } (E < 0)$$

та

$$\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \int_E^{E+\Delta E} \left| \int_0^\infty R_{El}(r) dE \right|^2 r^2 dr = 1$$

<sup>1</sup> Можна показати, що в нашому випадку (притягання,  $U(r) < 0$ ) значення  $E=0$  теж належить до суцільного спектра і спектр простягається від 0 до  $\infty$ . Див. А. В. Фок, Начала квантовой механики, Кубуч, Л. (1932), гл. IV, § 7.

для суцільного спектра ( $E > 0$ ). Сферичні функції  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  теж вважаються у відповідний спосіб нормованими, а саме:

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \tilde{P}_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (13.35)$$

так, що

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1.$$

У стані, що описується функціями (13.33) або (13.34), величини  $H, m^2$  та  $m_z$  мають певні значення.  $H$  має значення  $E_{nl}$  або  $E, m^2$ , відповідно,  $\hbar^2 l(l+1)$ , та  $m_z = \hbar m$ . Тому ми характеризували стан трьома квантовими числами  $n, l, m$  або  $E, l, m$ , де  $n$  нумерує значення енергії в дискретному спектрі при фіксованому  $l$ , а  $E$  — неперервний параметр. Квантове число  $n$  називають головним квантовим числом і визначають так:

$$n = n_r + l + 1, \quad (13.36)$$

де  $n_r$  — число нулів відповідної радіальної функції  $R_{nl}(r)$  — так зване радіальне квантове число. Число  $l$  називають азимутальним квантовим числом (або орбітальним  $l=0, 1 \dots n-1$ ). Для дискретного спектра радіальна власна функція однозначно характеризується числом нулів.

Оскільки при центральній симетрії жодний напрямок не є виділеним, то енергія не повинна залежати від квантового числа  $m$ , що характеризує значення проекції моменту імпульсу на вісь  $z(m_z)$ . Як ми бачили, саме це і має місце внаслідок того, що в рівняння для радіальних функцій параметр  $m$  не входить. Але коли центральна симетрія поля порушується, наприклад при накладанні зовнішнього магнітного поля вздовж осі  $Oz$ , то рівні енергії починають залежати від квантового числа  $m$ . Докладно це питання ми розглянемо далі, а зараз лише зазначимо, що в зв'язку з цією обставиною квантове число  $m$  називають магнітним. При наявності центральної симетрії потенціальної енергії стан електрона є виродженим. Кожному рівню енергії  $E_{nl}$  відповідає  $2l+1$  різних власних функцій оператора енергії, відповідно до всіх можливих значень квантового числа  $m$  при фіксованому  $l(m = -l, -l+1, \dots, l-1, l)$ .

Терми (рівні енергії), що мають те саме  $n$ , але різні  $l$ , у спектроскопії розрізняють за допомогою літер  $s, p, d, \dots$

$n = 1$	$l = 0$	$1s$
$n = 2$	$l = 0$	$2s$
$n = 2$	$l = 1$	$2p$
$n = 3$	$l = 0$	$3s$
$n = 3$	$l = 1$	$3p$
$n = 3$	$l = 2$	$3d$

Парність стану

Питання про властивості розв'язків рівняння Шредінгера при симетрії гамільтоніана відносно інверсії координат ми розглядали в § 5 (для простоти розглядався одномірний випадок).

Для симетричної відносно інверсії координат потенціальної функції власні функції оператора  $H$  можуть бути або парні або непарні. Кажуть, що ці функції володіють певною парністю. Для випадку ви-

родження (кратні власні значення) цей висновок не має сили, але можна показати, що відповідні лінійні комбінації, якими завжди можна заступити первісні розв'язки, будуть володіти певною парністю. Дійсно, функцію, що не має певної парності, можна завжди записати у вигляді

$$\psi(x) = \psi_+(x) + \psi_-(x),$$

де  $\psi_+(x) = \frac{1}{2}(\psi(x) + \psi(-x))$  — парна функція, а  $\psi_-(x) = \frac{1}{2}(\psi(x) - \psi(-x))$  — непарна.  $\psi_+$  та  $\psi_-$  є, очевидно, теж розв'язками відповідного рівняння Шредінгера.

В нашому випадку центрального симетричного поля потенціальна функція залежить від  $|\vec{r}|$ . Перетворення інверсії відносно початку координат зводиться до заміни  $x$  на  $-x$ ,  $y$  на  $-y$ ,  $z$  на  $-z$ , або, при незмінному  $|\vec{r}|$ , це відповідає заміні  $\vartheta$  на  $\pi - \vartheta$  та  $\varphi$  на  $\varphi + \pi$ . Ми бачимо, що при цьому перетворенні радіальна функція залишається незмінною. Змінюватися може лише  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ . Таким чином, парність повного розв'язку співпадає з парністю  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ . Функція  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  є добутком двох функцій, одна з яких залежить від  $\varphi$ , а друга від  $\cos \vartheta$  (13.17). Парність множника, залежного від  $\varphi$ , дорівнює  $|m|$ , парність же множника, залежного від  $\cos \vartheta$ , визначається величиною  $l - |m|$ , отже, парність всієї функції визначатиметься парністю числа  $l$ .

#### § 14. Атом водню (електрон у кулонівському полі)<sup>1</sup>

Задача про атом водню є задачею про рух двох частинок — електрона та ядра, між якими діє сила притягання, залежна від віддалі між ними.

Як буде показано у розділі X, при розгляді квантової механіки системи частинок, у випадку, коли потенціальна енергія залежить лише від відносних координат, ми можемо замінити рівняння Шредінгера двома рівняннями, одне з яких описує рух центра інерції системи, а друге описує відносний рух частинок. У нашому випадку це друге рівняння співпадає з рівнянням для руху одної частинки (електрона) з масою

$$\mu = \frac{Mm}{M+m} \quad (\text{де } M \text{ — маса ядра, а } m \text{ — дійсна маса електрона}),$$

у зовнішньому полі  $U(r)$ . Отже, з точки зору визначення рівнів енергії, що відповідають відносному руху, задача про атом водню є задачею про рух електрона у полі «нерухомого» ядра при масі електрона, рівній приведеній масі  $\mu$ .

Як вже згадувалося вище, рух електрона у полі нерухомого ядра є частинним випадком загальної задачі про електрон у полі з центральною симетрією. Знаючи явний вигляд потенціальної енергії взаємодії

$$U(r) = -\frac{e^2}{r},$$

ми можемо поставити питання про розв'язування рівняння для радіальних функцій та знаходження енергетичного спектра. Знання власних значень оператора енергії та його власних функцій дасть нам теорію атома водню та водневоподібних систем, таких як іон гелію, подвійний іон літію і т. д. Рівняння для радіальних функцій у нашому випадку має вигляд

<sup>1</sup> Див. перші, вказані раніше роботи Шредінгера, та L. Pauling, Proc. Roy. Soc. 114, 181 (1927).

<sup>2</sup> Див. § 40.

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) R = 0, \quad (14.1)$$

або, в атомних одиницях,

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left( \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2\varepsilon \right) R = 0, \quad (14.2)$$

де за одиниці міри прийнято величини  $\hbar$ ,  $e$  та  $m$ .<sup>1</sup> Перепишемо останнє рівняння, виконуючи підстановку

$$R = r^{-\frac{1}{2}} y, \quad (14.3)$$

$$\frac{d^2 y}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dy}{dr} + \left( \frac{2}{r} - \frac{s^2}{4r^2} + 2\varepsilon \right) y = 0, \quad (14.4)$$

де  $s = 2l + 1$ , і будемо розв'язувати його в загальному випадку, використовуючи лише умову  $s \geq 0$ , що не обмежує загальності, оскільки в рівняння входить  $s^2$ .

Будемо далі розглядати окремо випадки неперервного та дискретного спектрів власних значень та почнемо з останнього. Дискретному спектру відповідає умова  $\varepsilon < 0$ , а тому для розгляду його покладемо

$$x = r \sqrt{-8\varepsilon} \quad \text{та} \quad \lambda = 1/\sqrt{-2\varepsilon}; \quad (14.5)$$

нова змінна  $x$  та новий параметр  $\lambda$  є в цьому випадку дійсними. Величину  $\lambda$  будемо вважати додатною, а обсяг зміни  $x$  — від 0 до  $\infty$ . При цьому (14.4) набуває форми

$$-\frac{d}{dx} \left( x \frac{dy}{dx} \right) + \left( \frac{x}{4} + \frac{s^2}{4x} \right) y = \lambda y. \quad (14.6)$$

Аналіз асимптотичної поведінки розв'язку цього рівняння цілком подібний до проведеного у загальному випадку центральносиметричного поля, приводить до такої форми шуканого розв'язку:

$$y = x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q(x), \quad (14.7)$$

де невідома функція  $Q(x)$  є скінченною при  $x=0$  та має порядок  $x^{\lambda - \frac{s+1}{2}}$  при  $x \rightarrow \infty$ . Підстановка (14.7) в рівняння (14.6) приводить до рівняння для функції  $Q(x)$

$$x \frac{d^2 Q}{dx^2} + (s+1-x) \frac{dQ}{dx} + \left( \lambda - \frac{s+1}{2} \right) Q = 0. \quad (14.8)$$

Будемо розв'язувати це рівняння за допомогою рядів і запишемо:

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n. \quad (14.9)$$

<sup>1</sup> Вибираючи за одиниці міри величини  $\hbar$ ,  $e$ ,  $m$ , маємо для одиниці довжини величину

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Одиниця енергії дорівнює  $E_a = me^4/\hbar^2 = e^2/a$ , одиниця швидкості при цьому виходить

$$v_a = e^2/\hbar^2 = c/137,$$

де  $c$  швидкість світла. В рівнянні (14.2) віддаль електрона від ядра виміряна в атомних одиницях, тобто через  $r$  позначене  $r$ , виміряне в сантиметрах, поділене на  $a$ , та введене  $\varepsilon = E/E_a$ .

Підставивши цей вираз у (14.8), виконуючи відповідні диференціювання та прирівнюючи коефіцієнти при різних степенях змінної  $x$ , наприклад при  $x^{n-1}$ , до нуля, одержимо

$$n(n+s)a_n = \left( n + \frac{s-1}{2} - \lambda \right) a_{n-1}. \quad (14.10)$$

Одержані співвідношення між коефіцієнтами ряду дозволяють послідовно визначати всі члени ряду через довільний коефіцієнт  $a_0$ . Так, поклавши  $n=1$ , маємо

$$a_1 = \frac{\frac{s+1}{2} - \lambda}{1(s+1)} a_0,$$

а для  $n=2$ , в свою чергу,

$$a_2 = \frac{\frac{s+1}{2} - \lambda + 1}{2(s+2)} a_1 = \frac{\left( \frac{s+1}{2} - \lambda \right) \left( \frac{s+1}{2} - \lambda + 1 \right)}{1 \cdot 2 (s+1) (s+2)} a_0.$$

Продовжуючи визначення коефіцієнтів, легко бачимо, що наш ряд співпадає з рядом для виродженої гіпергеометричної функції<sup>1</sup>

$$F(\alpha, \gamma, x) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \frac{x}{1} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{x^2}{1 \cdot 2} + \dots,$$

при  $\alpha = \frac{s+1}{2} - \lambda$  та  $\gamma = s+1$ .

отже,

$$Q = a_0 F\left(\frac{s+1}{2} - \lambda, s+1; x\right). \quad (14.11)$$

Граничні умови для функції  $Q(x)$  вимагають, щоб ряд, який її репрезентує, не простягався безмежно, а обривався так, що  $Q(x)$  повинна бути поліномом. Дійсно, відношення двох сусідніх членів ряду

$$\frac{a_n x^n}{a_{n-1} x^{n-1}} = \frac{n + \frac{s-1}{2} - \lambda}{n(n+s)} x \quad (14.12)$$

при кожному фіксованому  $x$  прямує до нуля, коли  $n \rightarrow \infty$ , тобто відповідний безмежний ряд є збіжним, але з цієї ж формули видно, що всі члени ряду, починаючи з деякого, будуть одного знаку і тому сума його при  $x \rightarrow \infty$  буде зростати швидше будь-якого скінченного степеня  $x$ , що суперечить граничній умові.

<sup>1</sup> Так званий гіпергеометричний ряд визначається формулою

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = 1 + \frac{\alpha\beta}{1!\gamma} z + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{2!\gamma(\gamma+1)} z^2 + \dots + \frac{\alpha(\alpha+1)\dots(\alpha+n-1)\beta(\beta+1)\dots(\beta+n-1)}{n!\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)} z^n + \dots,$$

а вироджений гіпергеометричний ряд:

$$F(\alpha, \gamma, z) = \lim_{\beta \rightarrow \infty} F\left(\alpha, \beta, \gamma, \frac{z}{\beta}\right).$$

Про гіпергеометричні функції див. Е. Т. Уиттекер и Г. Н. Ватсон, Курс сучасного аналізу, ч. 2, гл. 14, ГТТИ (1934). В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. 3, гл. 5, § 101, ГТТИ, М. (1956).



Таким чином, необхідно, щоб ряд обривався, і  $Q(x)$  буде поліномом, якщо параметр  $\lambda$  визначити рівнянням:

$$\lambda = \frac{s+1}{2} + p, \quad (14.13)$$

де  $p$  приймає значення  $0, 1, 2, \dots$ . При цих умовах, при відмінному від нуля коефіцієнті  $a_p$ , всі коефіцієнти, починаючи з  $a_{p+1}$ , будуть тотожно рівні нулеві. Знайдені поліноми  $Q_p(x)$  дають єдиний розв'язок, що задовольняє усім вимогам:

$$Q_p(x) = a_0 F(-p, s+1; x). \quad (14.14)$$

Постійну  $a_0$  вибирають звичайно такою:

$$a_0 = \Gamma(s+p+1)/\Gamma(s+1), \quad (14.15)$$

де  $\Gamma(v)$  — відома гама-функція<sup>1</sup>, тоді  $Q_p$  буде поліномом не тільки відносно змінної  $x$ , але й відносно параметра  $s$ :

$$Q_p^s(x) = \frac{\Gamma(s+p+1)}{\Gamma(s+1)} F(-p, s+1; x) = (-1)^p \left\{ x^p - \frac{p}{1} (s+p) x^{p-1} + \dots + (-1)^p (s+p) \dots (s+1) \right\}. \quad (14.16)$$

$Q_p^s$  називаються узагальненими поліномами Чебишева—Лагерра (звичайними поліномами Чебишева—Лагерра називають  $Q_p^0$ ).

Можна показати, що поліноми  $Q_p^s$  мають диференціальне представлення

$$Q_p^s(x) = \frac{e^x}{x^s} \frac{d^p}{dx^p} e^{-x} x^{s+p}, \quad (14.17)$$

за допомогою якого можна вивести корисні рекурентні співвідношення<sup>2</sup>

$$(2p+s+1) Q_p^s(x) = Q_{p+1}^s(x) + p(p+s) Q_{p-1}^s(x). \quad (14.18)$$

#### Рівні енергії та радіальні функції дискретного спектра водню

Згадуючи (14.13) і використовуючи рівність  $s = 2l + 1$ , ми можемо записати:

$$\lambda = p + l + 1 = n, \quad (14.19)$$

де  $n$  — ціле додатне число. Число  $p$  як степінь полінома, за визначенням, дорівнює радіальному квантовому числу  $n_r$ . Звідси випливає, що число  $n$  є головне квантове число. Далі, згідно з (14.5),

$$\epsilon_n = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (14.20)$$

і, у звичайних одиницях,

<sup>1</sup> Інтегральне представлення гама-функції має такий вигляд:  $\Gamma(v) = \int_0^\infty e^{-t} t^{v-1} dt$ .

При цілому додатному  $v$ ,  $\Gamma(v) = (v-1)!$  Про теорію гама-функцій див. Е. Т. Уиттекер і Г. Н. Ватсон, loc. cit., гл. 12; А. М. Маркушевич, Теория аналитических функций, Гостехиздат (1950), гл. 7, § 4. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. 3, ч. 2, гл. III, § 70—74.

<sup>2</sup> Виведення цих співвідношень та деяких інших корисних співвідношень для поліномів Чебишева—Лагерра дано у додатку № 5.

$$E_n = -\frac{2\pi h R}{n^2}, \quad (14.21)$$

де  $R = me^4/4\pi h^3$  — константа Рідберга для водню (при врахуванні руху ядра у всіх виразах під  $m$  треба розуміти не масу електрона, а приведену масу системи електрон — протон:  $\frac{mM}{m+M}$ ).

Тепер, за правилом частот Бора, ми можемо записати узагальнену формулу Бальмера

$$\nu_{nk} = \frac{\omega_{nk}}{2\pi} = R \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (14.22)$$

що описує серіальні закони водневих спектрів.

Для знаходження виразу для радіальних функцій треба проробити в оберненому порядку всі підстановки над функціями та аргументами, введені нами під час розв'язування рівняння. Матимемо

$$x = 2r/n$$

та

$$R_{nl}(r) = C_n \left( \frac{2r}{n} \right)^l e^{-\frac{r}{n}} \tilde{Q}_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{n} \right), \quad (14.23)$$

де  $r$  — віддаль до ядра, виміряна в атомних одиницях,  $\tilde{Q}_p^s$  — нормований поліном Чебишева—Лагерра

$$\tilde{Q}_p^s = \frac{1}{\sqrt{p! \Gamma(s+p+1)}} Q_p^s, \quad (14.24)$$

а постійна  $C_n$  визначається з умови нормування

$$\int_0^\infty r^2 [R_{nl}(r)]^2 dr = 1$$

і дорівнює  $C_n = \frac{2}{n^2}$ . Таким чином, нормовані радіальні функції можна записати формулою:

$$R_{nl}(r) = \frac{2}{n^2} \left( \frac{2r}{n} \right)^l e^{-r/n} \tilde{Q}_{n-l-1}^{2l+1} (2r/n). \quad (14.25)$$

Ці функції  $R_{nl}(r)$  як нормовані власні функції оператора Гамільтона утворюють ортонормовану систему, але ця система не буде повною (замкненою), бо оператор Гамільтона має не тільки дискретний спектр власних значень, а й відповідну непереривну частину<sup>1</sup>. Легко записати декілька перших радіальних функцій  $R_{nl}(r)$ :

$$R_{10}(r) = 2e^{-r},$$

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{r}{2}} \left( 1 - \frac{r}{2} \right), \quad (14.26)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{24}} r e^{-\frac{r}{2}}.$$

Ці функції записані в атомних одиницях; замінивши в них  $r$  на  $r/a$ , можна їх переписати в звичайних одиницях.

<sup>1</sup> Зауважимо, що розв'язки (14.7)  $y_p^s = C_p x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_p^s(x)$  як власні функції самоспряженого оператора з невиродженим дискретним спектром утворюють замкнену систему.

Для випадку неперервного спектра власних значень параметр  $\epsilon$  у рівнянні (14.4) буде додатним, і коли, аналогічно попередньому, ввести нову змінну  $x' = r\sqrt{8\epsilon}$  та параметр  $\lambda' = 1/\sqrt{2\epsilon}$ , то ці величини будуть дійсними. Рівняння, аналогічне (14.6), матиме вигляд

$$-\frac{d}{dx'}\left(x' \frac{dy}{dx'}\right) + \left(-\frac{x'}{4} + \frac{s^2}{4x'}\right)y = \lambda' y. \quad (14.27)$$

Воно одержується з (14.6) за допомогою підстановки  $x = ix'$ ,  $\lambda = -i\lambda'$ . У зв'язку з цим ми можемо твердити, що розв'язок, який задовольняє умові скінченності при  $x = 0$ , має вигляд

$$y = e^{-\frac{ix'}{2}} x'^{\frac{s}{2}} Q(x'), \quad (14.28)$$

де  $Q$  задовольняє рівнянню:

$$x' \frac{d^2 Q}{dx'^2} + (s+1 - ix') \frac{dQ}{dx'} + \left[\lambda' - \frac{i}{2}(s+1)\right] Q = 0. \quad (14.29)$$

Поділивши всі члени рівняння на  $i$ , одержуємо

$$ix' \frac{d^2 Q}{d(ix')^2} + (s+1 - ix') \frac{dQ}{d(ix')} + \left[-i\lambda' - \frac{s+1}{2}\right] Q = 0. \quad (14.30)$$

Згадуючи, що розв'язком рівняння (14.8) була функція (14.11), приходимо до висновку, що зараз  $Q$  визначається рядом

$$Q = aF\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda', s+1, ix'\right). \quad (14.31)$$

Знайдемо, однак, розв'язок іншим методом, користь якого визначається можливістю знаходження асимптотичної форми  $Q$  при великих  $x'$ . Застосуємо інтегральне перетворення Лапласа<sup>2</sup>:

$$Q = \int e^{ix'z} f(z) dz, \quad (14.32)$$

де інтеграл береться по певному контуру в комплексній площині, та підставимо цей вираз для  $Q$  у (14.29). Виконуючи диференціювання під знаком інтеграла, матимемо

$$x' \int e^{ix'z} (-z^2 + z) f(z) dz + \int e^{ix'z} \left[\lambda' + \frac{i}{2}(s+1)(2z-1)\right] f(z) dz = 0. \quad (14.33)$$

Перетворимо перший член цього виразу інтегруванням по частинах, запишемо:

$$\int z(1-z) f(z) d(-ie^{ix'z}) = -ie^{ix'z} z(z-1) f(z) \Big|_a^b +$$

<sup>1</sup> Див. В. А. Фок, Начала квантовой механики, В. И. Смирнов, Курс высшей математики, ГИТТЛ, М. (1956), т. 3, ч. 2, § 116; E. Schrödinger, Ann. d. Phys., 79, 361 (1926); E. Fues, Ann. d. Phys., 80, 367 (1926); 81, 281 (1926); A. Sommerfeld, G. Scheer, Ann. der Phys. 4, 409 (1930).

<sup>2</sup> Див. И. Снеддон, Преобразования Фурье, ИЛ, М., (1955), гл. I, § 4; В. И. Смирнов, Курс высшей математики, гл. V, § 107; А. М. Эффрос и А. М. Данилевский, Операционное исчисление и контурные интегралы, М. (1937).

$$+ i \int e^{ix'z} \frac{d}{dz} [z(1-z) f(z)] dz$$

і будемо вважати, що контур інтегрування обраний так, що подвійна підстановка в межах  $(a, b)$  обертається в нуль:

$$e^{ix'z} z(1-z) f(z) \Big|_a^b = 0. \quad (14.34)$$

Тоді одержимо

$$i \int e^{ix'z} \left\{ z(1-z) \frac{df}{dz} - \frac{s-1}{2} (1-2z) f(z) - i\lambda' f(z) \right\} dz = 0.$$

Невідому функцію  $f(z)$  можна визначити з умови рівності нулеві виразу у фігурних дужках під інтегралом:

$$\frac{1}{f(z)} \frac{df}{dz} = \frac{s-1}{2} \frac{1-2z}{z(1-z)} + \frac{i\lambda'}{z(1-z)}. \quad (14.35)$$

Розв'язуючи останнє рівняння, одержимо

$$f(z) = cz^{\frac{s-1}{2} + i\lambda'} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} \quad (14.36)$$

і приходимо до виразу для  $Q$

$$Q = c \int e^{ix'z} z^{\frac{s-1}{2} + i\lambda'} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} dz. \quad (14.37)$$

При цьому контур інтегрування визначається умовою (14.34), яка при підстановці (14.36) обертається в таку:

$$e^{ix'z} z^{\frac{s+1}{2} + i\lambda'} (1-z)^{\frac{s+1}{2} - i\lambda'} \Big|_a^b = 0. \quad (14.38)$$

Для того щоб розв'язок був скінченний при  $x=0$  та виконувалась умова (14.38), треба за контур інтегрування взяти відрізок дійсної осі  $(0,1)$ , оскільки  $s+1 > 0$  (бо  $s \geq 0$ ), і остаточний розв'язок маємо в такому вигляді:

$$Q = c \int_0^1 e^{ix'z} z^{\frac{s-1}{2} + i\lambda'} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} dz. \quad (14.39)$$

Легко довести, що одержаний вираз збігається з рядом (14.31). Дійсно, розкладаючи в ряд експоненту під знаком інтеграла у (14.39) та інтегруючи почленно, матимемо

$$Q = c \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(ix')^k}{k!} \int_0^1 z^{\frac{s-1}{2} + k + i\lambda'} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} dz.$$

Користуючись виразом першого інтеграла Ейлера<sup>1</sup>

$$B(p, q) = \int_0^1 z^{p-1} (1-z)^{q-1} dz = \frac{\Gamma(p)\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)},$$

одержуємо

<sup>1</sup> Див., наприклад, Е. Т. Уиттекер і Г. Н. Ватсон, Курс современного анализа, гл. 12, § 4; В. И. Смирнов, Курс высшей математики, гл. 3, § 72.

$$Q = c \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(ix')^k \Gamma\left(\frac{s+1}{2} + k + i\lambda'\right) \Gamma\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda'\right)}{k! \Gamma(s+k+1)}.$$

Помножаючи у знайденому виразі для  $Q$  чисельник та знаменник на  $\Gamma(s+1)$ , а потім на  $\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda'\right)$ , одержимо

$$Q = c \frac{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda'\right) \Gamma\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda'\right)}{\Gamma(s+1)} F\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda', s+1, ix'\right). \quad (14.40)$$

Цей вираз збігається з рядом (14.31), причому

$$a = c \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda'\right) \Gamma\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda'\right)}{\Gamma(s+1)}.$$

Порівняння виразів (14.39) та (14.40) приводить нас до інтегрального представлення виродженої гіпергеометричної функції

$$F\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda', s+1, ix'\right) = \frac{\Gamma(s+1)}{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda'\right) \Gamma\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda'\right)} \int_0^1 e^{ix'z} z^{\frac{s-1}{2} + i\lambda'} (1-z)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} dz. \quad (14.41)$$

Якщо провести в інтегралі цієї формули заміну змінних  $z = 1 - u$ ,

то одержимо співвідношення

$$F\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda', s+1, ix'\right) = e^{ix'} F\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda', s+1, -ix'\right), \quad (14.42)$$

з якого випливає, що функція  $y$  з (14.28) буде дійсною, коли константа  $a$  у (14.31) буде дійсною.

Асимптотичний вираз для радіальних функцій при великих значеннях аргумента

Замінімо шлях інтегрування у формулі (14.39) на ламану лінію (рис. 13).

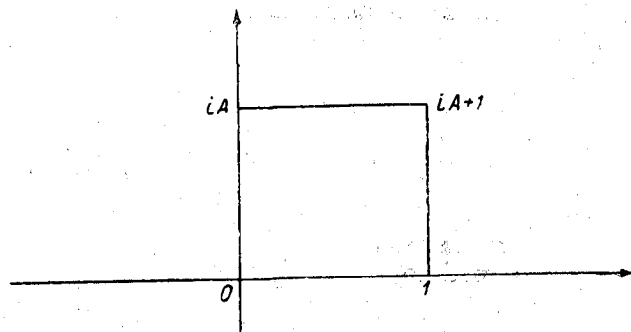


Рис. 13.

Таке перетворення шляху інтегрування залишає значення інтеграла незмінним, оскільки в області між новим і старим контурами підінтегральна функція голоморфна.

Розглянемо тепер граничний перехід  $A \rightarrow \infty$ , причому інтеграл на частині контура  $(iA, iA+1)$  прямує до нуля завдяки присутності множника  $e^{-x'A}$  ( $A > 0$ ) у підінтегральній функції. В границі маємо

$$Q = \int_0^1 e^{ix'z} f(z) dz = \int_0^{\infty} e^{ix'z} f(z) dz + \int_{1-i\infty}^1 e^{ix'z} f(z) dz,$$

де  $f(z)$  — відома функція (14.36).

Виконуючи у першому інтегралі заміну  $z = \zeta e^{\frac{i\pi}{2}}$ , а у другому  $1 - z = \zeta e^{-\frac{i\pi}{2}}$ , одержимо

$$Q = ce^{i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda'} \int_0^{\infty} e^{-x'\zeta} \zeta^{\frac{s-1}{2} + i\lambda'} (1 - i\zeta)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} d\zeta + e^{ix'} ce^{-i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda'} \int_0^{\infty} e^{-x'\zeta} \zeta^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} (1 + i\zeta)^{\frac{s-1}{2} + i\lambda'} d\zeta$$

і, нарешті, вводячи нову змінну  $t = \zeta/x'$ , матимемо

$$Q = ce^{i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda'} \frac{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda'\right)}{(x')^{\frac{s+1}{2} + i\lambda'}} J + e^{ix'} ce^{-i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda'} \frac{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda'\right)}{(x')^{\frac{s+1}{2} - i\lambda'}} \bar{J}, \quad (14.43)$$

де  $J$  та  $\bar{J}$  комплексно спряжені:

$$J = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda'\right)} \int_0^{\infty} e^{-t} t^{\frac{s-1}{2} + i\lambda'} \left(1 - \frac{it}{x'}\right)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'} dt. \quad (14.44)$$

Розкладемо тепер підінтегральну функцію по степенях  $\left(\frac{it}{x'}\right)$  та проінтегруємо ряд почленно. Оскільки ряд для  $\left(1 - \frac{it}{x'}\right)^{\frac{s-1}{2} - i\lambda'}$  збігається при умові  $\left|\frac{t}{x'}\right| < 1$ , а інтегрування по  $t$  ведеться в безмежних границях, одержаний ряд матиме лише асимптотичний зміст. Проводячи згадані перетворення та використовуючи визначення гама-функції та відомі її властивості, ми одержимо формально

$$J = F^*\left(i\lambda' + \frac{1}{2} - \frac{s}{2}, i\lambda' + \frac{1}{2} + \frac{s}{2}; \frac{i}{x'}\right), \quad (14.45)$$

$$F^*(\alpha, \beta; z) = 1 + \frac{\alpha\beta}{1} z + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{1 \cdot 2} z^2 + \dots$$

Звідси, на основі (14.40), приходимо до асимптотичної рівності<sup>1</sup>:

$$e^{-\frac{ix'}{2}} F\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda', s+1, ix'\right) = \frac{\Gamma(s+1)}{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} - i\lambda'\right)} \times$$

$$\times e^{i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda'} x'^{-\frac{s+1}{2} - i\lambda'} e^{-\frac{ix'}{2}} \cdot F^*\left(i\lambda' + \frac{1-s}{2}, i\lambda' + \frac{1+s}{2}; \frac{i}{x'}\right) +$$

$$+ \frac{\Gamma(s+1)}{\Gamma\left(\frac{s+1}{2} + i\lambda'\right)} e^{-i(s+1)\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\lambda'} x'^{-\frac{s+1}{2} + i\lambda'} e^{\frac{ix'}{2}} \times$$

$$\times F^*\left(-i\lambda' + \frac{1-s}{2}, -i\lambda' + \frac{1+s}{2}; -\frac{i}{x'}\right). \quad (14.46)$$

Повернемося тепер до повних радіальних функцій. Згадуючи рівності (14.3), (14.28), (14.31), а також зв'язок між величинами  $x'$ ,  $\lambda'$ ,  $s$  та  $r$ ,  $\varepsilon$ ,  $l$ , можемо записати  $R_{sl}(r)$  у вигляді

$$R_{sl}(r) = a(\varepsilon) e^{-ir\sqrt{2\varepsilon}} (r\sqrt{8\varepsilon})^l F\left(l+1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}, 2l+2; ir\sqrt{8\varepsilon}\right). \quad (14.47)$$

Асимптотичну форму  $R_{sl}(r)$  при великих  $r$  ми одержимо, якщо підставимо у (14.46) значення  $s$ ,  $\lambda'$  та  $x'$ , запишемо

$$\left[\Gamma\left(l+1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}\right)\right]^{-1} = \left[\left|\Gamma\left(l+1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}\right)\right|\right]^{-1} e^{i\alpha}$$

і замінимо ряди  $F^*$  їх граничним значенням ( $F^* = 1$ ):

$$R_{sl}(r) \sim a(\varepsilon) \frac{(2l+1)!}{\left|\Gamma\left(l+1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}\right)\right|} e^{-\frac{\pi}{\sqrt{8\varepsilon}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} \frac{1}{r} \cos\left[r\sqrt{2\varepsilon} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} \ln(r\sqrt{8\varepsilon}) - (l+1)\frac{\pi}{2} + \alpha\right]. \quad (14.48)$$

Можна показати (див. додаток № 5), що нормувальний множник  $a(\varepsilon)$  визначається формулою

$$a(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{2\varepsilon} e^{\frac{\pi}{\sqrt{8\varepsilon}}} \frac{\left|\Gamma\left(l+1 + \frac{i}{\sqrt{2\varepsilon}}\right)\right|}{(2l+1)!}. \quad (14.49)$$

**Заключні зауваження. (Зміст та симетрія водневих функцій стаціонарних станів)**

Згідно з імовірнісним змістом хвильової функції, квадрат модуля  $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$  дає густину імовірності того, що при визначенні положення

<sup>1</sup> Зауважимо, що коли ми покладемо  $\lambda' = i\lambda = i\left(\frac{s+1}{2} + p\right)$ , де  $p$  ціле число та  $x' = -ix$ , то, оскільки  $[\Gamma(-p)]^{-1} = 0$ , другий доданок у (14.46) обернеться в нуль і ми матимемо не асимптотичну, а точну рівність

$$e^{-\frac{x}{2}} F(-p, s+1; x) = \frac{(-1)^p \Gamma(s+1)}{\Gamma(s+p+1)} e^{-\frac{x}{2}} x^p F^*\left(-p-s, -p; -\frac{1}{x}\right).$$

електрона, стан якого описується функцією  $\psi_{nlm}$  (стан  $n, l, m$ ), він знаходиться в оточенні точки  $r, \vartheta, \varphi$ . Імовірність знаходження електрона у елементі об'єму  $d\tau = r^2 dr d\Omega$  буде рівною

$$W_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) d\tau = |\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)|^2 d\tau = R_{nl}^2(r) r^2 dr |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (14.50)$$

Інтегрування по тілесному куту  $d\Omega$  приводить до виразу імовірності знаходження електрона у сферичному шарі  $r, r+dr$ :

$$W_{nl}(r) dr = R_{nl}^2(r) r^2 dr. \quad (14.51)$$

Розглянемо одну з найпростіших радіальних функцій, а саме — функцію, що відповідає основному стану ( $n=1, l=0$ )  $R_{10}(r) = 2e^{-r}$ , в атомних одиницях, або  $R_{10}(r) = 2e^{-r/a}$ , у одиницях звичайних. Ми можемо зараз з'ясувати зміст атомної одиниці довжини. Дійсно, функція  $W_{10}(r)$  має максимум при  $r=a$ . Отже,  $a$  — віддаль від ядра, на якій імовірність знаходження електрона в атомі водню в основному стані є найбільшою (див. рис. 14).

Величина  $a$  кількісно збігається з радіусом першої орбіти електрона в атомі водню за старою теорією Бора —  $a_H$ .

Зробимо деякі зауваження про вузлові поверхні водневих функцій  $\psi_{nlm}$ . Радіальна частина  $R_{nl}(r)$  обертається в нуль на деяких сферах (при певних значеннях аргумента  $r$ ), число цих сфер визначається радіальним квантовим числом  $n_r = n - l - 1$ . Якщо ми проінтегруємо (14.50) по  $r$  в межах  $0, \infty$ , то одержимо імовірність розподілу по кутах

$$W_{nl}(\vartheta, \varphi) d\Omega = |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega =$$

$$= \frac{1}{4\pi} [P_l^m(\cos\vartheta)]^2 d\Omega,$$

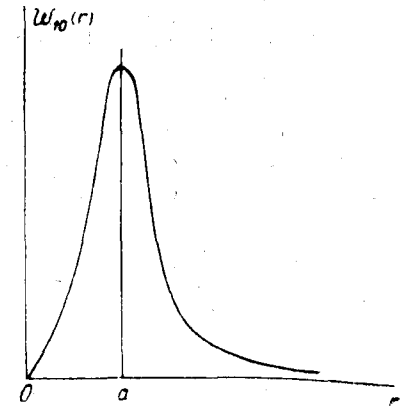


Рис. 14.

яка має симетрію тіла обертання навколо осі, відносно якої фіксовано проекцію моменту кількості руху.

Рівняння  $P_l^m(\cos\vartheta) = 0$  має  $l - |m|$  дійсних коренів  $\vartheta_1, \dots, \vartheta_{l-|m|}$ , кожний з яких визначає конус  $\vartheta = \text{const}$ , що є вузловою поверхнею. Крім цього, маємо ще вузлові поверхні дійсної або уявної частини множника  $e^{im\varphi}$  — це площини, кількість яких дорівнює  $|m|$ . Таким чином, сукупність вузлових поверхонь  $\psi_{nlm}$  визначається числом

$$n_r + l - |m| + |m| = n_r + l = n - 1.$$

Всі ці вузлові поверхні геометрично відповідають вузловим поверхням пульсуючої кулі, у зв'язку з чим функції  $\psi_{nlm}$  подібні до функцій, що описують коливання кулі, аналогічно тому, як власні функції гармонічного осцилятора  $\psi_n(x)$  відповідають функціям, що описують коливання струни.

Згадані аналогії виражають певні зв'язки з класичною механікою та мають значення завдяки їх наочності.

## § 15. Розщеплення спектральних ліній в однорідному електричному полі (ефект Штарка)

До кола питань, що підлягають розгляду в цьому розділі, можна віднести розщеплення рівнів енергії атомів з одним оптичним електроном у зовнішньому стаціонарному електричному полі. Відповідне

оптичне явище полягає в розщепленні спектральних ліній у зовнішньому електричному полі на кілька компонент і відоме у спектроскопії під назвою ефекту Штарка<sup>1</sup>.

Розглянемо теорію цього ефекту, обмежуючись випадком однорідного зовнішнього електричного поля<sup>2</sup>: Обираючи напрям електричного поля  $\vec{F}$  за вісь  $Oz$ , ми можемо записати рівняння Шредінгера у вигляді

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + [U(r) - eFz] \psi = E \psi, \quad (15.1)$$

де

$$V = -eFz = -D_z F \quad (15.2)$$

є потенціальною енергією електрона з зарядом  $e$  в зовнішньому полі, а через  $D_z$  позначено  $z$ -компоненту електричного моменту.

Для реальних зовнішніх полів, напруженість яких, як правило, за порядком величини не перевищує  $10^5$  в/см, енергію  $V$  можна завжди вважати за мале збурення, бо внутрішнє атомне поле має порядок  $\frac{e}{a_H^2} \sim 10^9$  в/см. Перед розглядом сформульованої задачі теорії збурень

зауважимо, що  $V = -eFz$  належить до типу збурень, які змінюють асимптотичну поведінку повної потенціальної енергії. Дійсно, при  $F=0$   $W(r) = U(r) - eFz$  прямує до нуля при  $z \rightarrow \pm \infty$ , а при  $F \neq 0$   $W(r) \rightarrow \pm \infty$ , коли  $z \rightarrow \pm \infty$ . Аналогічно тому, як це було у випадку ангармонічного осцилятора, ми будемо фактично мати справу з «квазі-стаціонарними» станами. Як відомо з експерименту, розщеплення спектральних ліній у електричному полі має різний характер залежно від того, чи спостерігається явище на атомах водню чи для атомів з більш складним центральносиметричним полем. У першому випадку розщеплення лінійно залежить від сили поля  $F$ , в інших випадках — залежність квадратична (завжди має місце і залежність від вищих степенів  $F$ , але основна залежність визначається головним членом з найнижчим ступенем напруженості поля  $F$ ).

Розглянемо спершу загальний випадок електрона у центральносиметричному полі  $U(r)$  і обчислимо поправку до енергії у першому наближенні теорії збурень. Пригадуючи формулу (10.36), яка належить до випадку кратних власних значень<sup>3</sup>

$$(nr | V | nr') = -Fe (nr | z | nr') = E_{nr}^1 \delta_{nr'},$$

використовуючи вираз (13.33) (див. теж (13.17) для функцій стаціонарних станів незбуреної задачі і враховуючи  $2l+1$ -кратне виродження по магнітному квантовому числу  $m$ , маємо

$$V_{mm'} = -eF \int_0^\infty R_{nl}^2 r^3 dr \int_0^\pi P_l^m P_l^{m'} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi. \quad (15.3)$$

<sup>1</sup> Теорія розщеплення спектральних ліній в однорідному електричному полі на основі старої квантової теорії Бора була вперше дана в роботах K. Schwarzschild, Berliner Sitzungsber., April, 1916, стр. 548, P. S. Epstein, Ann. d. Phys., 50, 489 (1916); H. A. Kramers, Danske Vidensk. Selsk. Skrifter (8) III, 3, 287; Zs. f. Phys., 3, 169 (1920) і на основі квантової механіки в роботах E. Schrödinger, Ann. d. Phys., 30, 467 (1926); P. S. Epstein, Phys. Rev., 28, 695 (1926).

<sup>2</sup> Ефекти неоднорідного поля досліджувались В. С. Міліянчуком. Acta Phys. Polon., 3, 124 (1934); ДАН СССР, 59, 671 (1948); Ученые записки Львов. унив. XV, в. 4 (Астрономія), 79 (1949); Див. також Л. А. Борисоглебский, УФН, 66, 603 (1958).

<sup>3</sup> Роль квантового числа  $n$  зараз відіграє двійка чисел  $(n, l)$ .

При  $m \neq m'$  інтеграл по  $\varphi$  дорівнює нулеві. Для того щоб обчислити матричні елементи при  $m = m'$ , розглянемо інтеграл по  $\vartheta$ . При  $m = m'$  можна застосувати рекурентні співвідношення

$$x P_l^m = \frac{l-m+1}{2l+1} P_{l+1}^m + \frac{l+m}{2l+1} P_{l-1}^m;$$

тоді

$$\int_0^\pi P_l^m P_l^m \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \int_{-1}^{+1} P_l^m x P_l^m dx = \int_{-1}^{+1} P_l^m \left[ \frac{l-m+1}{2l+1} P_{l+1}^m + \frac{l+m}{2l+1} P_{l-1}^m \right] dx = 0 \quad (15.4)$$

через ортогональність приєднаних поліномів Лежандра.

Отже, в розглянутому випадку поправка першого наближення завжди відсутня і ефект Штарка не може бути лінійним. У випадку атома водню маємо інше положення. В атомі водню ступінь виродження є вищим, бо виродження є не тільки по магнітному квантовому числу  $m$ , але й по азимутальному числу  $l$  (ступінь виродження  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ ).

Тепер у лінійних комбінаціях, що визначають функції  $\psi_{nlm}$  (див. розд. IV, §10), будуть брати участь функції  $\psi_{nlm}$  з різними  $l$ , і ми матимемо поправку першого наближення, відмінну від нуля. Таким чином, для атома водню має місце лінійний ефект Штарка (ясно, що члени вищі по полю  $F$  теж присутні).

Для розгляду кількісної теорії ефекту Штарка в атомі водню зручно розглянути задачу не в сферичних координатах, а в параболічних. Перехід до параболічних координат дозволяє у збуреній задачі просто здійснити розділення змінних, при цьому незбурене рівняння матиме прості власні значення.

#### Ефект Штарка в атомі водню (параболічні координати)

Запишемо рівняння (15.1) для атома водню в атомних одиницях

$$-\frac{1}{2} \Delta \psi - \frac{1}{2} \psi - gz \psi = E \psi, \quad (15.5)$$

де

$$F = \frac{e}{a_H^2} g,$$

та введемо параболічні координати

$$u = r + z, \quad v = r - z, \quad (15.6)$$

Поверхні  $u = \text{const}$  та  $v = \text{const}$  становлять ортогональну систему параболоїдів обертання:

$$x^2 + y^2 + 2uz = u^2,$$

$$x^2 + y^2 - 2vz = v^2.$$

Як відомо, оператор Лапласа в узагальнених координатах  $q_1, q_2, q_3$  має вигляд<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Див., наприклад, Дж. А. Страттон, Теорія електромагнетизма, ГИТТЛ, М.—Л., 1948, гл. I, § 14, Я. И. Френкель, Курс теоретической механики, ГИТТЛ, М., 1940, отдел V, гл. I, § 7.

$$\Delta = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_1} \left( \frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left( \frac{h_3 h_1}{h_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left( \frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \right) \right\}.$$

Тут величини  $h_j$  — так звані коефіцієнти Ламе, які визначаються із співвідношень

$$h_j = \sqrt{\sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right)^2},$$

де  $x_i$  — декартові координати. Використовуючи ці загальні результати, матимемо

$$\Delta \psi = \frac{4}{u+v} \left\{ \frac{\partial}{\partial u} \left( u \frac{\partial \psi}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left( v \frac{\partial \psi}{\partial v} \right) + \frac{u+v}{4uv} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (15.7)$$

Підставивши цей вираз у (15.5) та виразивши  $r$  та  $z$  через  $u$  та  $v$  за формулами (15.6), ми зможемо записати рівняння Шредінгера (15.5) у параболічних координатах:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial u} \left( u \frac{\partial \psi}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left( v \frac{\partial \psi}{\partial v} \right) + \frac{1}{4} \left( \frac{1}{u} + \frac{1}{v} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \\ + \left[ 1 + \frac{1}{2} E(u+v) + \frac{g}{4}(u^2 - v^2) \right] \psi = 0. \end{aligned} \quad (15.8)$$

Покладемо тепер для розділення змінних

$$\psi = U(u) V(v) e^{im\varphi} \quad (15.9)$$

і одержимо два рівняння

$$\frac{d}{du} \left( u \frac{dU}{du} \right) + \left( a + \frac{1}{2} Eu - \frac{m^2}{4u} + \frac{g}{4} u^2 \right) U = 0, \quad (15.10)$$

$$\frac{d}{dv} \left( v \frac{dV}{dv} \right) + \left( b + \frac{1}{2} Ev - \frac{m^2}{4v} - \frac{g}{4} v^2 \right) V = 0, \quad (15.11)$$

де введені для розділення змінних параметри  $a$  та  $b$  задовольняють умові  $a + b = 1$ . Ці параметри визначатимуться з умов скінченності розв'язків рівнянь (15.10) та (15.11) у всьому просторі зміни аргументів.

#### Розщеплення рівнів енергії у електричному полі

Будемо розглядати дискретний спектр незбуреної задачі та вважатимемо збурення малим; при цих умовах  $E < 0$ . Запровадимо нові змінні

$$u' = u \sqrt{-2E}, \quad v' = v \sqrt{-2E}, \quad (15.12)$$

вважаючи їх дійсними величинами з областю зміни  $(0, \infty)$ . В нових змінних рівняння (15.10), (15.11) набудуть вигляду

$$\frac{d}{du'} \left( u' \frac{dU}{du'} \right) + \left( a' - \frac{1}{4} u' - \frac{m^2}{4u'} + \frac{g'}{4} u'^2 \right) U = 0, \quad (15.13)$$

$$\frac{d}{dv'} \left( v' \frac{dV}{dv'} \right) + \left( b' - \frac{1}{4} v' - \frac{m^2}{4v'} - \frac{g'}{4} v'^2 \right) V = 0, \quad (15.14)$$

де

$$g' = \frac{g}{(\sqrt{-2E})^3}, \quad a' = \frac{a}{\sqrt{-2E}}, \quad b' = \frac{b}{\sqrt{-2E}}, \quad a' + b' = \frac{1}{\sqrt{-2E}}. \quad (15.15)$$

З формул (15.15) ми бачимо, що, незважаючи на малість  $g$ , величина  $g'$ , що входить тепер до наших рівнянь, буде малою лише для малих значень головного квантового числа  $n$  (зауважимо, що незбурене значення енергії  $E^0 = -\frac{1}{2n^2}$ ). Отже, спираючись на метод теорії збурень, ми повинні у дальшому обмежитись підрахунком поправок лише для рівнів незбуреної задачі з невеликими  $n$ .

Якщо вважати  $g'$  відомою величиною, то рівняння (15.13) та (15.14) треба розглядати як рівняння на власні функції самоспряженого оператора з власними значеннями  $a'$  та  $b'$ , відповідно. Визначаючи ці власні значення у відповідному наближенні (при розгляді члена з  $g'$  як малого збурення), ми з останнього співвідношення (15.15)

$$a' + b' = \frac{1}{\sqrt{-2E}} \quad (15.15a)$$

знайдемо рівні енергії  $E$ .

Рівняння незбуреної задачі для функцій  $U$  та  $V$  збігається з рівнянням (14.6):

$$-\frac{d}{dx} \left( x \frac{dy}{dx} \right) + \left( \frac{x}{4} + \frac{m^2}{4x} \right) y = \lambda y, \quad (15.16)$$

яке було досліджене нами у § 14. З цього дослідження випливає, що

$$\lambda = p + \frac{|m|+1}{2}, \quad p = 0, 1, 2, \dots,$$

а власні функції

$$y_p = x^{\frac{|m|}{2}} e^{-\frac{x}{2}} \tilde{Q}_p^{(|m|)}(x).$$

Отже, у нульовому наближенні можемо записати:

$$\begin{aligned} a'^0 &= n_1 + \frac{|m|+1}{2} \quad (n_1 = 0, 1, 2, \dots), \\ b'^0 &= n_2 + \frac{|m|+1}{2} \quad (n_2 = 0, 1, 2, \dots), \end{aligned} \quad (15.17)$$

$$U^0_{n_1} = y_{n_1}(u'), \quad V^0_{n_2} = y_{n_2}(v')$$

та

$$\frac{1}{\sqrt{-2E^0}} = a'^0 + b'^0 = n_1 + n_2 + |m| + 1 = n,$$

де  $n = 1, 2, \dots$  є головним квантовим числом. Як і слід було чекати, ми одержуємо в нульовому наближенні відому вже формулу для рівнів енергії незбуреного атома водню.

Власні значення оператора, що стоїть у лівому боці (15.16), є простими, а тому, згідно з загальною теорією збурень, для знаходження поправки до енергії першого наближення треба визначити діагональні елементи матриці збурення. Оскільки збурення має вигляд  $\frac{g'}{4} u'^2$

або  $-\frac{g'}{4} v'^2$ , нам треба обчислити інтеграл

$$\int_0^\infty x^2 [y_p(x)]^2 dx = \int_0^\infty x^{|m|+2} e^{-x} [\tilde{Q}_p^{(|m|)}(x)]^2 dx =$$

$$= 6p^2 + 6p(|m| + 1) + (|m| + 1)(|m| + 2).$$

У першому наближенні ми одержуємо

$$a' = n_1 + \frac{|m|+1}{2} - \frac{g'}{4} [6n_1^2 + 6n_1(|m| + 1) + (|m| + 1)(|m| + 2)],$$

$$(15.18)$$

$$b' = n_2 + \frac{|m|+1}{2} + \frac{g'}{4} [6n_2^2 + 6n_2(|m| + 1) + (|m| + 1)(|m| + 2)],$$

звідки

$$a' + b' = n + \frac{3}{2} g' n (n_2 - n_1) \quad (15.19)$$

Перепишемо останню формулу так:

$$a' + b' = \frac{1}{\sqrt{-2E}} = n \left( 1 + \frac{3}{2} \frac{g(n_2 - n_1)}{(\sqrt{-2E})^3} \right). \quad (15.20)$$

Заступаючи у правій частині  $\sqrt{-2E}$  його наближеним значенням  $\frac{1}{n}$ , ми забезпечимо збереження величин першого порядку й матимемо

$$\frac{1}{\sqrt{-2E}} = n \left( 1 + \frac{3}{2} g n^3 (n_2 - n_1) \right),$$

або

$$E = -\frac{1}{2n^2} \cdot \frac{1}{\left[ 1 + \frac{3}{2} g n^3 (n_2 - n_1) \right]^2}. \quad (15.21)$$

Зберігаючи члени не вище від першого порядку малості, одержимо

$$E = -\frac{1}{2n^2} \frac{1}{1 + 3gn^3(n_2 - n_1)}$$

і, розкладаючи другий множник в ряд по степенях  $g$ , маємо в прийнятому наближенні<sup>1</sup>

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2} g n (n_2 - n_1). \quad (15.22)$$

Ми бачимо, що рівні енергії залежать від головного квантового числа  $n$  та різниці  $n_2 - n_1$  «параболічних» квантових чисел. Ця різниця, при заданому  $n$ , може приймати всі значення від  $-n + 1$  до  $n - 1$ . Беручи до уваги всі можливі значення різниці  $n_2 - n_1$ , ми одержуємо повну картину розщеплення рівня у електричному полі. Крайні компоненти розщепленого рівня відповідають  $n_1 = n - 1$ ,  $n_2 = 0$  та  $n_1 = 0$ ,  $n_2 = n - 1$ ; вони знаходяться на віддалі  $3gn(n - 1)$  один від одного (ширина розщеплення). В однорідному електричному полі не може бути досягнене повне зняття виродження, завжди залишається у всякім разі виродження по знаку проекції моменту на напрямок поля — у нашому випадку залишається завжди виродження станів з проекціями моментів  $\pm m$ .

У розгляненому лінійному ефекті навіть такого зняття виродження немає, бо при заданих  $n$  та  $n_2 - n_1$  енергія взагалі не залежить від  $m$  та  $n_2$ . Дальше зняття виродження відбувається у вищих наближеннях. Розглянемо в загальних рисах ефект другого порядку<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Квантовомеханічна формула (15.22) була вперше одержана Шредінгером в його третьому повідомленні (E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) 80, 437 (1926)).

<sup>2</sup> G. Wentzel, Zs. f. Phys. 38, 518 (1927); J. Waller, Zs. f. Phys. 38, 635 (1927).

За загальними формулами теорії збурень,

$$a^{(2)} = \frac{g'^2}{16} \sum_{n_1 \neq n_1'} \frac{|(u^{(2)})_{n_1, n_1'}|^2}{a^{(0)}(n_1) - a^{(0)}(n_1')}. \quad (15.23)$$

Матричні елементи  $(u^{(2)})_{n_1, n_1'}$  можна обчислити, якщо взяти до уваги, що інтеграл вигляду

$$\int x^s e^{-x} Q_p^s f(x) dx$$

обертається в нуль, коли  $f(x)$  є поліномом степеня, нижчого ніж  $p$ , та використати рекурентні формули для  $Q_p^s$ .

Ми маємо, отже, що матричні елементи відмінні від нуля лише тоді, коли  $n_1'$  відрізняється від  $n_1$  не більше, як на 2; тобто треба врахувати лише члени, що містять

$$(u^{(2)})_{n, n-1} = (u^{(2)})_{n-1, n_1} \text{ та } (u^{(2)})_{n, n-2} = (u^{(2)})_{n-2, n_1}.$$

Після підрахунку ми одержимо для енергії рівня формулу

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2} g n (n_2 - n_1) - \frac{g^2}{16} n^4 [17n^2 - 3(n_2 - n_1)^2 - 9m^2 + 19]. \quad (15.24)$$

Як бачимо, член, що описує квадратичний ефект, завжди від'ємний, тобто понижує терм.

Залежність гамільтоніана від параметра. Поляризованість атома водню

Розглянемо таку просту, але загальну теорему. Нехай гамільтоніан системи залежить від деякого параметра  $H = H(\lambda)$ ; відповідно власні значення оператора Гамільтона теж будуть функціями параметра  $\lambda$ :  $E_n = E_n(\lambda)$ . Обчислимо середнє значення величини  $\frac{\partial H}{\partial \lambda}$  в стаціонарному стані  $\psi_n$ . Для цього продиференціюємо рівняння

$$H\psi_n = E_n \psi_n$$

по параметру  $\lambda$  та помножимо результат на  $\bar{\psi}_n$

$$\bar{\psi}_n (H - E_n) \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} = \bar{\psi}_n \left( \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right) \psi_n.$$

Одержану рівність проінтегруємо по простору

$$\int \bar{\psi}_n (H - E_n) \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = \int \bar{\psi}_n \left( \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right) \psi_n d\tau. \quad (15.25)$$

Завдяки самоспряженості оператора  $H$  ліва частина обертається в нуль

$$\int \bar{\psi}_n (H - E_n) \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = \int \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \overline{(H - E_n) \psi_n} d\tau = 0$$

і ми одержуємо результат

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \bar{\psi}_n \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi_n d\tau = \left( \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right). \quad (15.26)$$

Застосовуючи (15.26) до нашої задачі, ми можемо легко обчислити середнє значення дипольного моменту атома водню при наявності зовнішнього поля. Дійсно, згідно з (15.2) і (15.5) гамільтоніан можна записати у вигляді

$$H = H^0 - gD_z,$$

де  $g$  треба розглядати як параметр (дипольний момент  $D_z$  береться в атомних одиницях). Тоді, диференціюючи (15.24) по  $g$ , матимемо для середнього значення дипольного моменту

$$\bar{D}_z = -\frac{3}{2} n (n_2 - n_1) + \frac{n^4}{8} (17n^2 - 3(n_2 - n_1)^2 - 9m^2 + 19) g. \quad (15.27)$$

Перший член у правій частині, не залежний від поля, репрезентує середнє значення дипольного моменту, властивого атому у незбуреному стані, а другий член є середнім значенням індукованого полем дипольного моменту. Поляризованість  $\alpha_H$  атома водню визначається коефіцієнтом при напруженості поля  $g$  в цьому останньому члені. В нормальному стані, коли  $n = 1$ ,  $m = 0$ , одержимо, наприклад, що в абсолютних одиницях

$$\alpha_H = \frac{9}{2} \left( \frac{\hbar^2}{mc^2} \right)^3. \quad (15.28)$$

#### Заключні зауваження

Як ми бачимо, незбурений стан електрона в атомі водню описується за допомогою квантових чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m$  при розгляді задачі у сферичних координатах, або числами  $m$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  в координатах параболічних. Оскільки функції  $\psi_{nlm}$  та  $\psi_{n,n_2,m}$  є різними, слід зауважити таке. У незбуреному стані атома водню енергія залежить лише від головного квантового числа  $n$ . В стані з певною енергією лише це квантове число має певне значення, а  $n_1$ ,  $n_2$  та  $m$  (при параболічних координатах), зокрема, залишаються невизначеними. Для того щоб різниця  $n_2 - n_1$  набула певного значення, як впливає з теорії, треба вмістити атом у електричне поле. Отже, відміна в одержуваних станах виникає не внаслідок того чи іншого вибору системи координат, а внаслідок реального фізичного впливу на атом.

У незбуреному стані хвильова функція, що описує стан нашої системи з певною енергією, може бути виражена через множину функцій  $\psi_{nlm}$  так само, як і через множину функцій  $\psi_{n,n_2,m}$ .

Звертаючись до розгляненої методики теорії збурень, підкреслимо знову, що її застосування має зміст лише для нижчих рівнів; ефект Штарка для збуджених рівнів потребує іншого розгляду. Дійсно, абсолютне значення енергії водневих рівнів спадає із збільшенням головного квантового числа  $n$ , а ширина розщеплення зростає. Отже, при досить сильних полях розщеплення може стати того ж порядку, що й енергія самого рівня і теорія збурень в звичайній формі не може бути застосована.

У сильних електричних полях явище Штарка може бути ускладнене іонізацією атома електричним полем<sup>1</sup>. Потенціальна енергія електрона в атомі водню при наявності зовнішнього поля  $F$

$$W = U(r) - eFz$$

при  $z \rightarrow \infty$  прямує до  $-\infty$ , в зв'язку з чим при від'ємних енергіях, крім області всередині атома, областю руху електрона стає область великих віддалів від ядра. Ці дві області розділяються потенціальним бар'єром, ширина якого зменшується із ростом напруженості поля  $F$ , а значить збільшується імовірність проходження електронів крізь бар'єр. Тунельний ефект веде, таким чином, до іонізації атома. Завдяки експоненціальному характеру зростання імовірності проходження крізь

бар'єр з ростом  $F$ , при досить сильних полях компоненти штарківського розщеплення зникають. На досліді у згоді з теорією це явище спостерігається в такій формі, що спершу зникають червоні компоненти. Дійсно, іонізації сприяють такі обставини. Перш за все радіус «орбіти» електрона повинен бути великим, тобто повинно бути велике головне квантове число  $n$ . Для фіксованого значення  $n$  легше іонізуються ті стани, для яких максимальною є імовірність знаходження електрона в області атома, ближчої до аноду. Ці стани мають малі числа  $n_2$  та великі  $n_1$ . Отже, серед всіх термів з даним головним квантовим числом  $n$  найменш стабільними є енергетично найнижчі (див. формулу (15.22)).

Розщеплення спектральних ліній у неоднорідних полях  $F$  має більш складний характер. Так, у неоднорідному полі для атомів, у яких внутрішнє поле не можна вважати кулоновим, одержується лінійне по полю розщеплення. Це розщеплення не є ефектом першого наближення від дипольної енергії, а є квадрупольним розщепленням. В неоднорідних полях виникає важлива задача дослідження штарківського розщеплення так званих заборонених ліній та ряд інших питань<sup>1</sup>.

## § 16. Електрон у просторово-періодичному полі

Проблема руху електрона у просторово-періодичному електричному полі має важливе значення для квантовомеханічної теорії твердого тіла. Кристал є складною системою, одну частину якої складають додатньо заряджені іони, розташовані у вузлах кристалічної ґратки (важка підсистема), а другою є електронний колектив зовнішніх електронів атомів розглядуваної речовини.

Сформульована в такій спосіб проблема залишається дуже складною багатоелектронною проблемою, розгляд якої вимагає спеціальних методів, які ми подамо далі. Виявляється, однак, що для ряду питань можна багатоелектронну задачу заступити одноелектронною, у якій розглядається рух одного електрона в просторово-періодичному полі, створеному просторовою ґраткою атомних залишків та всіма електронами (зовнішніми) електронного колективу.

Розглянемо просту просторову ґратку та кожний вузол її визначимо «вектором ґратки»:

$$\vec{m} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3, \quad (16.1)$$

де  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  — основні вектори ґратки, а  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  — цілі числа (початок координат обрано в одному з вузлів ґратки). Просторова періодичність кристала визначається трьома періодами  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  у відповідних напрямках. Симетрія періодичного поля, в якому рухається електрон, співпадає з симетрією кристала. Отже, можемо записати, що потенціальна енергія  $V(\vec{r})$  задовольняє умові

$$V(\vec{r} + \vec{m}) = V(\vec{r}). \quad (16.2)$$

Внаслідок цього гамільтоніан  $H$  для електрона в періодичному полі є інваріантним відносно трансляцій на вектор ґратки  $\vec{m}$ . Якщо ми введемо оператор трансляцій  $T_m$

$$T_m f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{m}), \quad (16.3)$$

<sup>1</sup> С. Lancos, Zs. f. Phys., 62, 518 (1930); 68, 204 (1931). J. R. Oppenheimer, Phys. Rev., 31, 66 (1928).

<sup>1</sup> В. С. Милиянчук, ДАН СССР, 67, 1001 (1949); Уч. зап. Львівського унів., сер. фіз.-мат., в 4, 93 (1949); Л. А. Борисоглебский, УФН, 66, 603 (1958).



то зможемо факт трансляційної інваріантності гамільтоніана записати в такий спосіб<sup>1</sup>:

$$T_m H = H T_m. \quad (16.4)$$

Як відомо, з (16.4) випливає, що власні функції оператора  $H$  можна обрати так, щоб вони були одночасно власними функціями оператора  $T_m$ . Якщо  $\psi_v$  є такою функцією, то

$$T_m \psi_v = \lambda_{m,v} \psi_v, \quad (16.5)$$

тобто трансляція відповідає множенню функції  $\psi_v$  на сталий множник.

Якщо ми розглянемо інтеграл нормування для функції  $\psi$  і виконаємо в ньому перетворення  $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{m}$ , то побачимо, що ця трансляція для інтеграла еквівалентна паралельному переносу осей координат і не змінює значення інтеграла, отже,

$$\int (\overline{T_m \psi_v})(T_m \psi_v) d\tau = |\lambda_{m,v}|^2 \int \overline{\psi_v} \psi_v d\tau = |\lambda_{m,v}|^2 = 1. \quad (16.6)$$

Оскільки  $|\lambda_{m,v}| = 1$ , ми можемо покласти для власних значень операторів елементарних трансляцій  $T_{a_1}$ ,  $T_{a_2}$ ,  $T_{a_3}$ , відповідно, вирази  $e^{i\vec{k}_v \cdot \vec{a}_1}$ ,  $e^{i\vec{k}_v \cdot \vec{a}_2}$ ,  $e^{i\vec{k}_v \cdot \vec{a}_3}$ , де  $\vec{k}_v$  постійний вектор. Для оператора довільної трансляції маємо

$$T_m = (T_{a_3})^{m_3} (T_{a_2})^{m_2} (T_{a_1})^{m_1}, \quad (16.7)$$

для власного значення  $\lambda_{m,v}$  одержуємо вираз

$$\lambda_{m,v} = e^{i\vec{k}_v \cdot \vec{m}}. \quad (16.8)$$

Для електрона в періодичному полі рівняння Шредінгера має вигляд

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad V(\vec{r} + \vec{m}) = V(\vec{r}), \quad (16.9)$$

де, як вже зазначалося, оператор Гамільтона —

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})$$

володіє трансляційною симетрією. Отже, розв'язки цього рівняння можуть бути обрані так, що вони будуть одночасно власними функціями оператора трансляції

$$T_m \psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{m}} \psi_k(\vec{r}). \quad (16.10)$$

Це є так звана теорема Блоха.

Покладемо тепер, нічим не обмежуючи загальності,

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}). \quad (16.11)$$

Тоді, за означенням оператора  $T_m$ , маємо:

$$T_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{m})} u_k(\vec{r} + \vec{m}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{m}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r} + \vec{m}).$$

З другого боку, за доведеною теоремою,

$$T_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{m}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}),$$

<sup>1</sup> Сукупність всіх операторів  $T_m$  утворює комутативну (абелеву) групу. Див. додаток № 6.

з чого випливає

$$u_k(\vec{r} + \vec{m}) = u_k(\vec{r}). \quad (16.12)$$

Отже, маємо такий результат: для електрона у періодичному полі розв'язки рівняння Шредінгера мають вигляд

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}), \quad (16.13)$$

де функція  $u_k(\vec{r})$  періодична з періодами кристала.

Знайдені функції за зовнішнім виглядом відрізняються від хвильових функцій вільного електрона присутністю змінної «амплітуди»  $u_k(\vec{r})$ . Роль імпульсу відіграє вектор  $\hbar \vec{k}$ . В зв'язку з цією зовнішньою аналогією,  $\hbar \vec{k}$  називають квазіімпульсом електрона у періодичному полі (як ми побачимо, квазіімпульс в багатьох відношеннях аналогічний звичайному імпульсу)<sup>1</sup>.

Кожному стаціонарному стану електрона у періодичному полі відповідає певне значення квазіімпульсу  $\hbar \vec{k}$ , але при заданому  $\vec{k}$  енергія може мати дискретний ряд різних значень. В зв'язку з цим функції стаціонарних станів треба писати з двома індексами

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk}(\vec{r}), \quad (16.14)$$

де індекс  $n$  нумерує дискретні значення енергії при фіксованому  $\vec{k}$ . При заданому  $n$  енергія є неперервною функцією  $\vec{k}$ :

$$E = E_n(\vec{k}). \quad (16.15)$$

Функцію  $E_n(\vec{k})$  не можна встановити в загальному вигляді. Для визначення залежності  $E_n(\vec{k})$  треба розв'язати рівняння Шредінгера для конкретної функції  $V(\vec{r})$ .

Важливою відмінною квазіімпульсу від дійсного імпульсу є його неоднозначність. Неоднозначною є відповідь на питання, який вектор  $\vec{k}$  треба привести у відповідність до даної хвильової функції.

Розглянемо таку побудову. Поряд з граткою кристала, кожний вузол якої характеризується вектором гратки (16.1), розглянемо відповідну обернену гратку, вектор якої  $\vec{g}$  визначається рівнянням

$$\vec{g} = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3, \quad (16.16)$$

де  $g_1, g_2, g_3$  — цілі числа, а основні вектори оберненої гратки  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  визначаються співвідношеннями

$$a_i b_k = \delta_{ik}, \quad (16.17)$$

або

$$\vec{b}_1 = \frac{[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}{a_1 [a_2 \times a_3]}, \quad \vec{b}_2 = \frac{[\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]}{a_2 [a_2 \times a_3]}, \quad \vec{b}_3 = \frac{[\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}{a_3 [a_2 \times a_3]}.$$

Якщо осі гратки кристала взаємно перпендикулярні (ромбічна система),

<sup>1</sup> В просторово-змінному полі закон збереження імпульсу не має місця, тому про справжній імпульс не може йти мови.

то осі оберненої ґратки паралельні відповідним осям ґратки кристала ( $\vec{b}_i \parallel \vec{a}_i$ ), а довжина  $b_i = \frac{1}{a_i}$ .

Покажемо, що одному і тому ж стаціонарному стану можуть рівноправно відповідати  $\vec{k}$  та  $\vec{k} + 2\pi\vec{g}$ , де  $\vec{g}$  — довільний вектор оберненої ґратки. Запишемо періодичну «амплітуду» хвильової функції  $u_{nk}(\vec{r})$  у вигляді потрійного ряду Фур'є:

$$u_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{h}} a_{\vec{h}} e^{2\pi i(\vec{h}\vec{r})}, \quad (16.18)$$

де  $\vec{h}$  — вектор оберненої ґратки. Як легко перевірити, цей ряд описує функцію, періодичну з періодами основної ґратки  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ . Тоді

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_{\vec{h}} a_{\vec{h}} e^{2\pi i(\vec{h}\vec{r})} \quad (16.19)$$

Розглянемо  $\vec{k}' = \vec{k} + 2\pi\vec{g}$ . Тоді

$$\psi_{k'}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}'\vec{r}} \sum_{\vec{h}} a_{\vec{h}} e^{2\pi i(\vec{h}\vec{r})} = e^{i(\vec{k}'\vec{r})} \sum_{\vec{h}} a'_{\vec{h}} e^{2\pi i(\vec{h}\vec{r})} = \psi_{k'}(\vec{r}), \quad (16.20)$$

де  $a'_{\vec{h}} = a_{\vec{h}+\vec{g}}$ . Введення нового квазіімпульсу еквівалентне заміні нумерації коефіцієнтів Фур'є і не змінює всієї функції  $\psi_k$ . Цю неоднозначність можна усунути, накладаючи умову

$$-\pi < \vec{k}\vec{a}_i < \pi, \quad (16.21)$$

яка відбиває факт, що  $\vec{k}$  та  $\vec{k} + 2\pi\vec{g}$  фізично рівнозначні. Означений у такий спосіб хвильовий вектор  $\vec{k}$  називають приведеним. З викладеного випливає також, що енергія як функція  $\vec{k}$  не повинна змінюватись при перетворенні  $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + 2\pi\vec{g}$ :

$$E_n(\vec{k} + 2\pi\vec{g}) = E_n(\vec{k}). \quad (16.22)$$

Для підрахунку квантових станів зручно на функцію стаціонарного стану  $\psi$  накласти умову періодичності з дуже великим періодом:

$$\psi(\vec{r} + m_1 G\vec{a}_1 + m_2 G\vec{a}_2 + m_3 G\vec{a}_3) = \psi(\vec{r}), \quad (16.23)$$

де  $G$  — велике число (при великому  $G$  накладена умова не означає практично якого-небудь обмеження). Накладена умова може виконуватись лише тоді, коли

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{G} (\kappa_1 \vec{b}_1 + \kappa_2 \vec{b}_2 + \kappa_3 \vec{b}_3), \quad (16.24)$$

де  $\kappa_i$  — цілі числа. Таким чином, складові вектора  $\vec{k}$  по осях кристала повинні бути цілими кратними  $2\pi/G$ . В зв'язку з (16.21) маємо, що кожне  $\kappa_i$  набирає значення в межах  $-\frac{1}{2}G$  до  $\frac{1}{2}G$ , тобто є  $G^3$  різних можливостей вибору приведенного  $\vec{k}$  стільки, скільки є елементарних ячеек у «основній області» (в паралелепіпеді з ребрами  $G\vec{a}_1, G\vec{a}_2, G\vec{a}_3$ ). Завдяки умові (16.23) енергетичний спектр стає формально дис-

кретним, але оскільки  $G$  велике, він практично не відрізняється від непереривного.

Розглянемо, нарешті, нормування хвильових функцій. Виберемо для зручності  $\psi$  у вигляді

$$\psi_k = G^{-3/2} u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (16.25)$$

або, розкладаючи  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  у потрійний ряд Фур'є,

$$\psi_k = G^{-3/2} \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}} e^{i(\vec{k}+2\pi\vec{g}, \vec{r})}. \quad (16.26)$$

Умову нормування, очевидно, треба записати так:

$$\int_{\Omega} |\psi_k|^2 d\tau = G^{-3} \sum_{\vec{g}, \vec{h}} \bar{a}_{\vec{g}} a_{\vec{h}} \int e^{2\pi i(\vec{h}-\vec{g}, \vec{r})} d\tau = 1, \quad (16.27)$$

де  $\Omega = G^3 \Omega_0$  — об'єм основної області, а  $\Omega_0$  — об'єм елементарної ячейки. Інтеграл в (16.27) при  $\vec{h} \neq \vec{g}$  дорівнює нулеві, а при  $\vec{h} = \vec{g}$  дорівнює об'єму основної області. Звідси для коефіцієнтів Фур'є маємо

$$\sum_{\vec{g}} |a_{\vec{g}}|^2 = \Omega_0^{-1}. \quad (16.28)$$

Умова нормування для функції  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  в зв'язку з тим, що вона періодична з періодом кристала, одержується зразу з (16.25):

$$\int_{\Omega_0} |u_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 d\tau = 1 \quad (16.29)$$

у згоді з (16.28).

Для хвильового вектора  $\vec{k}$  можна запровадити умову, відмінну від умови «приведення» (16.21): а саме, у розкладі Фур'є (16.26) для хвильової функції можна взяти член з найбільшим коефіцієнтом Фур'є  $a_{\vec{g}}$  і назвати  $\vec{k} = \vec{k} + 2\pi\vec{g}$  хвильовим вектором. Це буде так званий «вільний хвильовий вектор». Такий спосіб вибору  $\vec{k}$  відповідає хвильовому вектору вільних електронів і є доцільним, коли енергія електрона дуже велика у порівнянні з флюктуаціями періодичного потенціала (див. § 44, наближення, що виходить з вільних електронів). При виборі вільного хвильового вектора, в граничному переході, коли зв'язок електрона зникає, хвильова функція електрона повинна переходити у хвильову функцію вільного електрона.

#### Середня швидкість електрона

Оскільки розглядувані нами хвильові функції стаціонарних станів електрона в періодичному полі комплексні, їм відповідає струм, що тече крізь ґратку:

$$\vec{S} = -e\vec{v} = -\frac{e\hbar}{2mi} (\psi \nabla \bar{\psi} - \bar{\psi} \nabla \psi), \quad (16.30)$$

де  $\psi$  — нормована на основну область кристала. Для обчислення  $\vec{S}$  або швидкості  $\vec{v}$  треба знати хвильову функцію, але для того, щоб обчисли-

ти середнє значення швидкості (або діагональний матричний елемент матриці струму), досить знати енергію як функцію від  $\vec{k}$ . Запишемо рівняння Шредінгера, якому задовольняє  $\psi_k$ :

$$(H - E_k) \psi_k = 0; \quad (16.31)$$

продиференціювавши його по складовій  $k_1$ , одержимо

$$(H - E_k) \left( e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial u_k}{\partial k_1} + ix\psi_k \right) = \frac{\partial E_k}{\partial k_1} \psi_k. \quad (16.32)$$

Використовуючи тотожність

$$(H - E_k) (x\psi_k) = -\frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial \psi_k}{\partial x}, \quad (16.33)$$

ми перепишемо (16.32) так:

$$(H - E_k) \left( e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial u_k}{\partial k_1} \right) - \frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial \psi_k}{\partial x} = \frac{\partial E_k}{\partial k_1} \psi_k. \quad (16.34)$$

Помножимо цю рівність тепер на  $\bar{\psi}_k$  та проінтегруємо по основній області

$$\frac{\partial E_k}{\partial k_1} = -\frac{\hbar^2}{m} \int_{\Omega} \bar{\psi}_k \frac{\partial \psi_k}{\partial x} d\tau + \int_{\Omega} \bar{\psi}_k (H - E_k) \left( e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial u_k}{\partial k_1} \right) d\tau. \quad (16.35)$$

Другий інтеграл в правій частині через самоспряженість оператора  $(H - E_k)$  обертається в нуль, бо  $\psi_k$  є розв'язком рівняння, спряженого до рівняння Шредінгера для того ж власного значення  $E_k$ , і ми одержуємо

$$\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_k}{\partial k_1} = \frac{\hbar}{im} \int_{\Omega} \bar{\psi}_k \frac{\partial \psi_k}{\partial x} d\tau = \frac{\hbar}{2mi} \int_{\Omega} \left( \bar{\psi}_k \frac{\partial \psi_k}{\partial x} - \psi_k \frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial x} \right) d\tau. \quad (16.36)$$

$\left( \int_{\Omega} \bar{\psi}_k \frac{\partial \psi_k}{\partial x} d\tau \right)$  — чисто уявна величина), звідки випливає, що

$$\frac{\partial E_k}{\partial k_1} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_k}{\partial k_1}. \quad (16.37)$$

Знайдений результат важливий не тільки у практичному відношенні, він ілюструє дальшу аналогію між квазіімпульсом та дійсним імпульсом. (16.37) аналогічне класичному співвідношенню між енергією, імпульсом та швидкістю<sup>1</sup>. Практична важливість формули (16.37) полягає в тому, що, на відміну від вільного електрона, енергія  $E_k$  не є пропорційною до  $|\vec{k}|^2$ , а зв'язок  $E_k$  з  $\vec{k}$  є, взагалі кажучи, складним, зокрема залежним від структури ґратки. Якщо існує можливість наближеного визначення цієї залежності, то, за формулою (16.37), можна провести відповідне обчислення і встановити деякі загальні важливі властивості струму.

#### Модель Кроніґа—Пенні<sup>2</sup>

Вивчення структури енергетичного спектра електрона в періодичному полі довільного характеру є практично безнадійним. Тому набу-

<sup>1</sup> Цей же результат можна було б одержати з вигляду хвильової функції, залежної від часу, використавши те, що корпускулярна швидкість електрона дорівнює груповій швидкості хвильового пакета.

<sup>2</sup> R. de Kronig a. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. London A 130, 499 (1931).

вають важливого значення різні обґрунтовані наближені методи розгляду проблеми та окремі моделі.

Вивчимо спочатку просту одновимірну модель, для якої можна точно розв'язати задачу, а потім проведемо узагальнення, виділивши результати, не залежні від конкретної моделі.

Розглянемо хід потенціальної енергії такого вигляду

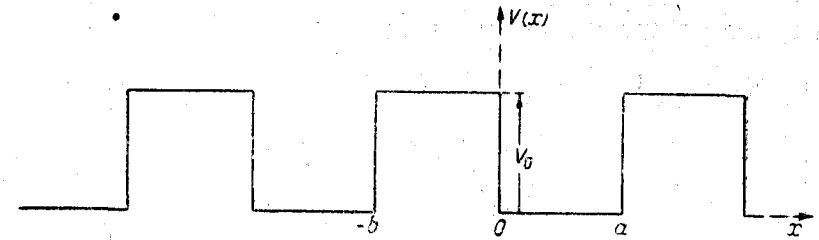


Рис. 15.

$$nl < x < nl + a, \quad V = 0; \quad nl - b < x < nl, \quad V = V_0; \\ n = 0, \pm 1, \dots, \quad l = a + b, \\ V(x + l) = V(x).$$

Згідно з теоремою Блоха, хвильова функція електрона повинна задовольняти умові

$$\psi(x + l) = e^{ikl} \psi(x) \quad -\pi < kl < \pi, \quad (16.39)$$

де  $\vec{k}$  — приведений хвильовий вектор. Введемо позначення ( $E < V_0$ )

$$\kappa_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad \text{та} \quad \kappa_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \quad (16.40)$$

і запишемо рівняння Шредінгера у відповідних областях:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \kappa_2^2 \psi = 0,$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} - \kappa_1^2 \psi = 0.$$

Розв'язками в області  $-b < x < a$  будуть функції

$$A_1 e^{\kappa_1 x} + B_1 e^{-\kappa_1 x}, \quad -b < x < 0$$

$$A_2 e^{i\kappa_2 x} + B_2 e^{-i\kappa_2 x}, \quad 0 < x < a. \quad (16.41)$$

У наступній області, згідно з теоремою Блоха, з'являється множник  $e^{ikl}$ :

$$e^{ikl} (A_1 e^{\kappa_1(x-l)} + B_1 e^{-\kappa_1(x-l)}), \quad a < x < l$$

$$e^{ikl} (A_2 e^{i\kappa_2(x-l)} + B_2 e^{-i\kappa_2(x-l)}), \quad l < x < l + a. \quad (16.42)$$

Записуючи тепер умови неперервності функції  $\psi$  та її першої похідної  $\frac{d\psi}{dx}$  в точках стрибка потенціалу  $x = 0$  та  $x = a$ , одержуємо таку систему рівнянь відносно невідомих коефіцієнтів  $A_1, B_1, A_2, B_2$ :

$$\begin{aligned}
A_1 + B_1 &= A_2 + B_2, \\
\kappa_1(A_1 - B_1) &= i\kappa_2(A_2 - B_2), \\
A_2 e^{i\kappa_2 a} + B_2 e^{-i\kappa_2 a} &= e^{i\kappa l} (A_1 e^{-\kappa_1 b} + B_1 e^{\kappa_1 b}), \\
i\kappa_2(A_2 e^{i\kappa_2 a} - B_2 e^{-i\kappa_2 a}) &= e^{i\kappa l} \kappa_1(A_1 e^{-\kappa_1 b} - B_1 e^{\kappa_1 b}).
\end{aligned} \quad (16.43)$$

Умова сумісності цих рівнянь має вигляд

$$\begin{vmatrix}
1 & 1 & -1 & -1 \\
\kappa_1 & -\kappa_1 & -i\kappa_2 & i\kappa_2 \\
-e^{i\kappa l - \kappa_1 b} & -e^{i\kappa l + \kappa_1 b} & e^{i\kappa_2 a} & e^{-i\kappa_2 a} \\
-\kappa_1 e^{i\kappa l - \kappa_1 b} & \kappa_1 e^{i\kappa l + \kappa_1 b} & i\kappa_2 e^{i\kappa_2 a} & -i\kappa_2 e^{-i\kappa_2 a}
\end{vmatrix} = 0, \quad (16.44)$$

або, розкриваючи детермінант,

$$ch \kappa_1 b \cos \kappa_2 a + \frac{\kappa_1^2 - \kappa_2^2}{2\kappa_1 \kappa_2} sh \kappa_1 b \sin \kappa_2 a = \cos \kappa l. \quad (16.45)$$

Беручи до уваги вирази для  $\kappa_1$  та  $\kappa_2$ , ми можемо одержане рівняння записати так:

$$f(E) = \cos \kappa l, \quad (16.46)$$

де  $f(E)$  — скорочене позначення лівого боку (16.45).

Оскільки для дійсних  $k$  модуль правої частини не може перевищувати одиниці, ми бачимо, що для існування розв'язку з дійсним  $k$  треба, щоб значення лівої частини лежали в межах  $(-1, +1)$ , тобто хвильова функція, скінченна у всьому розглядуваному обсязі, існує тоді, коли

$$|f(E)| < 1. \quad (16.47)$$

Енергія електрона в періодичному полі не може набирати будь-якого значення, як це має місце для вільного електрона, а обмежується рядом смуг більшої чи меншої ширини, що відділяються одна від одної смугами «заборонених» значень енергії, для яких не існує скінченного розв'язку рівняння Шредінгера.

Покладемо, наприклад,  $\kappa_2 a = n\pi$ .

Тоді одержуємо умову

$$|ch \kappa_1 b| < 1,$$

яка не може бути задоволена для дійсних  $\kappa_1 b$ . Це значить, що для дійсних  $\kappa_1 b$  значення енергії

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n\pi}{a} \right)^2 \quad (16.48)$$

є забороненими, так само як і їх оточення.

При  $\kappa_1 b \gg 1$  (високі потенціальні стінки, малі енергії) гіперболічні функції обертаються у  $\frac{1}{2} e^{\pm \kappa_1 b}$  і ми одержимо співвідношення

$$\left| \frac{1}{2} \cos \kappa_2 a + \frac{\kappa_1^2 - \kappa_2^2}{4\kappa_1 \kappa_2} \sin \kappa_2 a \right| < e^{-\kappa_1 b}, \quad (16.49)$$

яке задовольняється у вузькій зоні навколо нульового значення функції, що стоїть у лівому боці. Якщо ми розглянемо тепер умову  $E > V_0$ , то матимемо  $\kappa_1 = i\sigma$ , де  $\sigma^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)$ , і рівняння (16.45) прийме форму

$$\cos \sigma b \cos \kappa_2 a - \frac{\kappa_2^2 + \sigma^2}{2\sigma \kappa_2} \sin \sigma b \sin \kappa_2 a = \cos \kappa l, \quad (16.50)$$

або

$$\cos(\sigma b + \kappa_2 a) - \frac{(\kappa_2 - \sigma)^2}{2\sigma \kappa_2} \sin \sigma b \sin \kappa_2 a = \cos \kappa l. \quad (16.51)$$

Покладемо тепер  $\kappa_2 a + \sigma b = 2n\pi$ , або  $\sigma b = n\pi + \gamma$ ,  $\kappa_2 a = n\pi - \gamma$ , тоді

$$\begin{aligned}
f(E) &= 1 - \frac{(\kappa_2 - \sigma)^2}{2\sigma \kappa_2} \sin(n\pi + \gamma) \sin(n\pi - \gamma) = \\
&= 1 + \frac{(\kappa_2 - \sigma)^2}{2\sigma \kappa_2} \sin^2 \gamma.
\end{aligned} \quad (16.52)$$

Оскільки цей вираз завжди більший ніж одиниця, ми маємо смугу (зону) заборонених значень енергії.

Коли

$$\kappa_2 a + \sigma b = (2n + 1)\pi,$$

або

$$\sigma b = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi + \gamma, \quad \kappa_2 a = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi - \gamma, \quad (16.53)$$

то

$$f(E) = -1 - \frac{(\kappa_2 - \sigma)^2}{2\sigma \kappa_2} \cos^2 \gamma,$$

і ми знову одержуємо заборонені значення енергії.

Отже, умова

$$\sigma b + \kappa_2 a = n\pi \quad (16.54)$$

визначає положення смуг заборонених значень енергії. Далі, оскільки  $\frac{(\kappa_2 - \sigma)^2}{2\sigma \kappa_2}$  зменшується із збільшенням енергії, то ми бачимо, що із збільшенням енергії ширина заборонених смуг зменшується. Якщо в нашій моделі  $b = a$ , то рівняння, що визначають енергетичний спектр, набувають такого вигляду:

$$f(\eta) = ch \sqrt{Q^2 - \eta^2} \cos \eta + \frac{Q^2 - 2\eta^2}{2\eta \sqrt{Q^2 - \eta^2}} sh \sqrt{Q^2 - \eta^2} \sin \eta = \cos \kappa l \quad (16.55)$$

при  $\eta < Q (E < V_0)$ , де  $Q^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 a^2$ ,  $\eta = \kappa_2 a$ , та

$$f(\eta) = \cos \sqrt{\eta^2 - Q^2} \cos \eta - \frac{2\eta^2 - Q^2}{2\eta \sqrt{\eta^2 - Q^2}} \sin \sqrt{\eta^2 - Q^2} \sin \eta = \cos \kappa l \quad (16.56)$$

при  $\eta > Q (E > V_0)$ .

Функцію  $f(\eta)$  при певному  $Q$  можна зобразити графічно і визначити при цьому відповідні заборонені і дозволені інтервали значень  $\eta$ .

В кожній дозволений смугі (зоні)  $\kappa l$  змінюється від  $+\pi$  до  $-\pi$  або від  $-\pi$  до  $+\pi$ . Це означає, що приведений хвильовий вектор відповідно змінюється від 0 до  $\pm \frac{\pi}{l}$  або від  $\mp \frac{\pi}{l}$  до 0.

Якщо не накладати умов (16.21) і користуватись так званим вільним хвильовим вектором, то останній змінювався би відповідно від 0 до  $\frac{\pi}{l}$ , від  $\frac{\pi}{l}$  до  $\frac{2\pi}{l}$ , від  $\frac{2\pi}{l}$  до  $\frac{3\pi}{l}$  і т. д.

На рис. 16, 17 зображена залежність  $2\kappa_2 a$  від  $kl$  у випадках приведеного та вільного хвильових векторів, відповідно (при  $Q = 2$ ).<sup>1</sup>

Рис. 16 можна одержати з рис. 17, якщо окремі ділянки кривої енергії перенести шляхом переміщення на ціле кратне  $2\pi$  вздовж осі  $k$  в область  $(-\pi, \pi)$ .

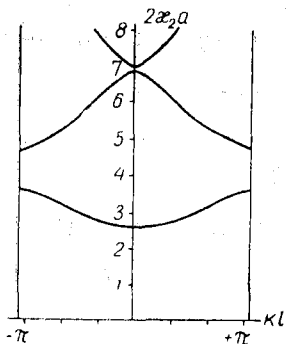


Рис. 16.

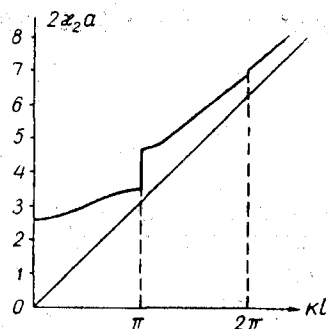


Рис. 17.

При зростанні енергії  $2\kappa_2 a$  стає  $\approx kl$ , дійсно, тоді  $\sigma = \kappa_2$  і рівняння (16.51) можна записати у вигляді

$$\cos(\kappa_2 a + \sigma b) = \cos kl,$$

або, при  $a = b$  та  $\sigma = \kappa_2$ ,

$$\cos 2\kappa_2 a = \cos kl. \quad (16.57)$$

На рис. 17 для порівняння наведена пряма  $2\kappa_2 a = kl$ .

Найбільш просто визначається залежність енергії від  $k$  та від констант  $a, b, V_0$ , що характеризують хід потенціальної енергії, якщо ми ще більше схематизуємо модель.

Припустимо, що ширина бар'єра  $b \rightarrow 0$ , а висота  $V_0 \rightarrow \infty$ , так, що  $V_0 b$  залишається постійним, і введемо позначення

$$\frac{m V_0}{h^2} ab = \frac{1}{2} \kappa_1^2 ab = P > 0,$$

причому  $\kappa_1 b$  прямує до нуля як  $\sqrt{b}$ . При розглядуваному граничному переході можна знехтувати  $\kappa_2$  у порівнянні з  $\kappa_1$ , а постійна ґратки  $l$  стає рівною  $a$ . Рівняння (16.45) перетворюється на таке:

$$P \frac{\sin \kappa_2 a}{\kappa_2 a} + \cos \kappa_2 a = \cos ka. \quad (16.58)$$

Вибираючи певне значення  $P$ , ми можемо ліву частину  $f(E)$  зобразити графічно (див. рис. 18).

Умова  $|f(\kappa_2 a)| < 1$  виконується лише для областей значень  $\kappa_2 a$ , визначених жирними рисами на осі  $\kappa_2 a$ . Коли  $\kappa_2 a = n\pi$  ( $n$  — ціле додатне число), то ліва частина (16.58) досягає значення  $(-1)^n$ ; при дещо мен-

ших значеннях  $\kappa_2 a \sin \kappa_2 a$  та  $\cos \kappa_2 a$  мають різні знаки і умова (16.47) задовольняється, отже, це дозволена область; навпаки, з правого боку від точок  $\kappa_2 a = n\pi$  лежить область заборонених значень енергії.

Ширину заборонених смуг легко оцінити. Дійсно, введемо позначення

$$\frac{P}{\kappa_2 a} = \operatorname{tg} \varphi.$$

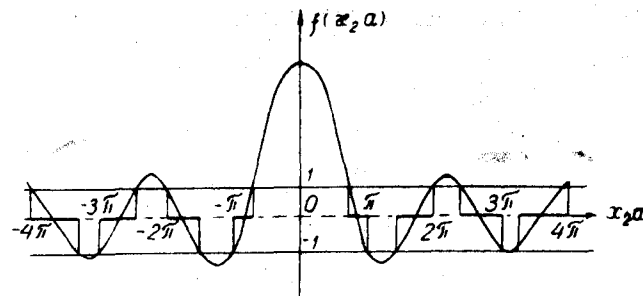


Рис. 18.

Тоді ліва частина (16.58) досягає значення  $(-1)^n$ , коли

$$\cos(\kappa_2 a - \varphi) = (-1)^n \cos \varphi,$$

тобто не тільки в точках  $\kappa_2 a = n\pi$ , але й при  $\kappa_2 a = n\pi + 2\varphi$ . Отже, ширина заборонених зон є  $2\varphi$ . При великих  $n$  можна  $\kappa_2 a$  замінити на  $n\pi$ , і ми одержимо оцінку

$$\varphi = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{P}{n\pi} \approx \frac{P}{n\pi}.$$

Ширина забороненої зони зменшується з ростом  $n$ , як  $\frac{1}{n}$ , де  $n$  є номер смуги забороненої енергії, інакше кажучи, закон зменшення ширини заборонених смуг із зростанням енергії в цьому випадку є  $\sim \frac{1}{\sqrt{E}}$ .

Зауважимо тепер таке. Оскільки  $\kappa_2$  є хвильовий вектор вільного електрона з енергією  $E$ , то умова  $\kappa_2 a = n\pi$  може бути витлумачена як умова Бреггів для одновимірної ґратки при відбитті хвилі з хвильовим вектором  $\kappa_2$  від ґратки з постійною  $a$  (перепишучи  $\kappa_2$  у вигляді  $\kappa_2 = \frac{2\pi}{\lambda}$ , одержимо замість  $\kappa_2 a = n\pi$  умову  $n\lambda = 2a$ ).

Отже, справа виглядає так, ніби бреггівське відбиття перешкоджає утворенню струму електронів крізь ґратку. Заборонена смуга енергії появляється завжди тоді, коли дана електронна хвиля відбивається за законом Бреггів від ґратки.

Як легко побачити з основних рівнянь (наприклад, 16.58), біля границь кожної смуги енергії квадратично залежить від  $k$  і струм

$$\bar{S} = \frac{e}{h} \frac{\partial E}{\partial k}$$

зникає пропорційно до віддалі хвильового числа від краю смуги.

Результати, одержані на моделі Кроніґа—Пенні, в основному зберігають силу для довільного періодичного потенціала. Добре досліджено,

<sup>1</sup> Див. S. Flügge, Rechenmethode der Quantentheorie, Berlin, Springer Verl. (1952).

наприклад, синусоїдальний потенціал  $V = V_0 \sin \frac{2\pi x}{a}$ .<sup>1</sup> В цьому випадку рівняння Шредінгера переходить у відоме рівняння Мат'є.<sup>2</sup> У всіх випадках енергетичний спектр являє собою смуги дозволених значень, розділені, взагалі кажучи, смугами заборонених значень енергії. Зникнення струму біля краю смуги енергії теж є загальною властивістю періодичного потенціалу. Ці загальні властивості зберігаються і при переході до тривимірних ґраток.

<sup>1</sup> P. M. Morse, Phys. Rev., 35, 1310 (1930).

<sup>2</sup> Див. Е. Т. Уиттекер і Г. Н. Ватсон, Курс современного анализа, ГТТИ (1934), розд. 19.

## Розділ VI

### ЕЛЕКТРОН У ДОВІЛЬНОМУ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОМУ ПОЛІ

#### § 17. Рівняння руху зарядженої мікрочастинки у довільному електромагнітному полі

У всіх попередньо розглянутих проблемах оператор Гамільтона є оператором повної енергії. Таке положення має місце завжди, коли сили, що діють на частинку, є стаціонарними і не залежать від її швидкості. В загальному випадку оператор Гамільтона не співпадає з оператором повної енергії, а має більш широкий зміст. Дійсно, у класичній фізиці нестаціонарним силам, не залежним від швидкості, відповідає функція Гамільтона, що є сумою кінетичної енергії та так званої силової функції  $U(x, y, z, t)$ . Оскільки  $U(\vec{r}, t)$  не є в цьому разі потенціальною енергією, то і в квантовій механіці ми повинні розглянути оператор Гамільтона, який, взагалі кажучи, не є оператором повної енергії:

$$H = T + U(x, y, z, t), \quad (17.1)$$

де  $T$  — оператор кінетичної енергії, а  $U(\vec{r}, t)$  — силова функція.

При русі зарядженої частинки в електромагнітному полі ми маємо саме випадок залежності сил від швидкості частинки — такими силами є сили Лорентца. Спираючись на наш евристичний принцип аналогії з класичною механікою, ми одержимо гамільтоніан, якщо покладемо

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - e\varphi, \quad (17.2)$$

де  $e$  — заряд частинки,  $\vec{A}$  — векторний і  $\varphi$  — скалярний потенціали зовнішнього електромагнітного поля; оператор  $\vec{p} = -i\hbar\nabla$ .

Обрана форма гамільтоніана (17.2) відповідає вимозі калібрувальної інваріантності і, як ми побачимо, підтверджується на досліді. Коли крім електромагнітних сил діють ще сили іншої природи з силовою функцією  $U$ , то

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - e\varphi + U. \quad (17.3)$$

Перепишемо оператор  $H$  в розгорненому вигляді. Для цього зауважимо, що

$$\left( p_x + \frac{e}{c} A_x \right)^2 = p_x^2 + \frac{e}{c} p_x A_x + \frac{e}{c} A_x p_x + \frac{e^2}{c^2} A_x^2.$$

Приймаючи до уваги переставні співвідношення

$$Fp_x - p_x F = ih \frac{\partial F}{\partial x},$$

де

$$F = F(x, y, z),$$

одержимо

$$\left(p_x + \frac{e}{c} A_x\right)^2 = p_x^2 + \frac{2e}{c} A_x p_x - \frac{ihc}{c} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{e^2}{c^2} A_x^2,$$

або, у векторній формі,

$$\left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}\right)^2 = p^2 + \frac{2e}{c} (\vec{A} \vec{p}) - \frac{ihc}{c} \operatorname{div} \vec{A} + \frac{e^2}{c^2} A^2.$$

Отже,

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{e}{mc} (\vec{A} \vec{p}) - \frac{ihc}{2mc} \operatorname{div} \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 - e\varphi + U. \quad (17.4)$$

Встановлення рівнянь руху, як відомо, зводиться до обчислення квантових дужок Пуассона для операторів  $x, y, z$  та  $p_x, p_y, p_z$  з гамільтоніаном  $H$ .

Обчислимо спершу оператор  $\frac{dx}{dt}$ :

$$\frac{dx}{dt} = [H, x] = \frac{1}{2m} [p^2, x] + \frac{e}{mc} [\vec{A} \vec{p}, x].$$

Першу дужку у правому боці ми вже обчисляли (§ 5) і знаємо, що вона дорівнює  $2p_x$ , а для другої одержимо

$$\begin{aligned} [\vec{A} \vec{p}, x] &= [A_x p_x, x] = \frac{1}{ih} (xA_x p_x - A_x p_x x) = \\ &= \frac{1}{ih} \{xA_x p_x - A_x (xp_x - ih)\} = A_x. \end{aligned}$$

Отже,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{m} \left(p_x + \frac{e}{c} A_x\right) \quad (17.5)$$

Аналогічні формули ми одержимо для  $\frac{dy}{dt}$  та  $\frac{dz}{dt}$  у повній формальній аналогії з першою групою класичних рівнянь Гамільтона. Розглянемо тепер похідну

$$\frac{dp_x}{dt} = [H, p_x] = \frac{e}{mc} [\vec{A} \vec{p}, p_x] - \frac{ihc}{2mc} [\operatorname{div} \vec{A}, p_x] + \frac{e^2}{2mc^2} [A^2, p_x] - [e\varphi - U, p_x]$$

і вчислимо окремі члени цього виразу:

$$\begin{aligned} -[e\varphi - U, p_x] &= e \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial x}, \\ \frac{e^2}{2mc^2} [A^2, p_x] &= -\frac{e^2}{mc^2} \left(A_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + A_y \frac{\partial A_y}{\partial x} + A_z \frac{\partial A_z}{\partial x}\right), \\ -\frac{ihc}{2mc} [\operatorname{div} \vec{A}, p_x] &= \frac{ihc}{2mc} \left(\frac{\partial^2 A_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial z \partial x}\right), \\ \frac{e}{mc} [\vec{A} \vec{p}, p_x] &= -\frac{e}{mc} \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} p_x + \frac{\partial A_y}{\partial x} p_y + \frac{\partial A_z}{\partial x} p_z\right). \end{aligned}$$

Отже,

$$\begin{aligned} \frac{dp_x}{dt} &= -\frac{\partial U}{\partial x} + e \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{e}{mc} \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} \left(p_x + \frac{e}{c} A_x\right) + \right. \\ &\left. + \frac{\partial A_y}{\partial x} \left(p_y + \frac{e}{c} A_y\right) + \frac{\partial A_z}{\partial x} \left(p_z + \frac{e}{c} A_z\right)\right) + \frac{ihc}{2mc} \frac{\partial}{\partial x} \operatorname{div} \vec{A}. \quad (17.6) \end{aligned}$$

Щоб одержати похідну не від узагальненого імпульсу, а від кількості руху, рівної

$$m \frac{dx}{dt} = p_x + \frac{e}{c} A_x,$$

треба до (17.6) додати вираз

$$\frac{e}{c} \frac{dA_x}{dt} = \frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{c} [H, A_x] = \frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{2mc} [p^2, A_x] + \frac{e^2}{mc^2} [\vec{A} \vec{p}, A_x].$$

Обчисливши дужки Пуассона:

$$[p^2, A_x] = 2 \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} p_x + \frac{\partial A_x}{\partial y} p_y + \frac{\partial A_x}{\partial z} p_z\right) - ih \Delta A_x,$$

$$[\vec{A} \vec{p}, A_x] = A_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + A_y \frac{\partial A_x}{\partial y} + A_z \frac{\partial A_x}{\partial z},$$

одержимо

$$\begin{aligned} \frac{e}{c} \frac{dA_x}{dt} &= \frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{mc} \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} \left(p_x + \frac{e}{c} A_x\right) + \right. \\ &\left. + \frac{\partial A_x}{\partial y} \left(p_y + \frac{e}{c} A_y\right) + \frac{\partial A_x}{\partial z} \left(p_z + \frac{e}{c} A_z\right)\right) - \frac{ihc}{2mc} \Delta A_x. \end{aligned}$$

Додаючи це до (17.6), маємо

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(p_x + \frac{e}{c} A_x\right) &= -\frac{\partial U}{\partial x} + e \left(\frac{1}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) - \frac{e}{mc} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right) \left(p_y + \frac{e}{c} A_y\right) + \\ &+ \frac{e}{mc} \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\right) \left(p_z + \frac{e}{c} A_z\right) - \frac{ihc}{2mc} \left(\Delta A_x - \frac{\partial}{\partial x} \operatorname{div} \vec{A}\right), \end{aligned}$$

але, в зв'язку з тим, що

$$\begin{aligned} -\frac{1}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{\partial \varphi}{\partial x} &= \mathfrak{E}_x, \quad \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = \mathfrak{S}_z, \quad \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = \\ &= \mathfrak{S}_y \quad \text{і} \quad \Delta A_x - \frac{\partial}{\partial x} \operatorname{div} \vec{A} = -\operatorname{rot}_x \mathfrak{S} \end{aligned}$$

( $\mathfrak{E}$  та  $\mathfrak{S}$  — вектори напруженості електричного і магнітного полів), одержимо остаточно вираз

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 x}{dt^2} &= \frac{d}{dt} \left(p_x + \frac{e}{c} A_x\right) = -\frac{\partial U}{\partial x} - e \mathfrak{E}_x - \\ &- \frac{e}{c} \left\{ \mathfrak{S}_z \frac{dy}{dt} - \mathfrak{S}_y \frac{dz}{dt} \right\} + \frac{ihc}{2mc} \operatorname{rot}_x \mathfrak{S}. \quad (17.7) \end{aligned}$$

У випадку неоднорідного поля  $\mathfrak{S}$  оператори похідних від координат не комутують з  $\mathfrak{S}$  і зручно зробити симетризацію виразу (17.7). Оскільки

$$\mathfrak{S}_z \frac{dy}{dt} = \frac{1}{m} \mathfrak{S}_z \left(p_y + \frac{e}{c} A_y\right) = \frac{1}{m} \left(p_y + \frac{e}{c} A_y\right) \mathfrak{S}_z + \frac{ih}{m} \frac{\partial \mathfrak{S}_z}{\partial y},$$

$$\mathfrak{S}_y \frac{dz}{dt} = \frac{1}{m} \mathfrak{S}_y \left( p_z + \frac{e}{c} A_z \right) = \frac{1}{m} \left( p_z + \frac{e}{c} A_z \right) \mathfrak{S}_y + \frac{i\hbar}{m} \frac{\partial \mathfrak{S}_y}{\partial z},$$

то

$$\mathfrak{S}_z \frac{dy}{dt} - \mathfrak{S}_y \frac{dz}{dt} = \frac{1}{2} \left\{ \mathfrak{S}_z \frac{dy}{dt} + \frac{dy}{dt} \mathfrak{S}_z - \mathfrak{S}_y \frac{dz}{dt} - \frac{dz}{dt} \mathfrak{S}_y \right\} + \frac{i\hbar}{2m} \text{rot}_x \mathfrak{S};$$

підставляючи цей вираз у (17.7), приходимо до результату

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} - e\mathfrak{E}_x - \frac{e}{2c} \left\{ \mathfrak{S}_z \frac{dy}{dt} + \frac{dy}{dt} \mathfrak{S}_z - \mathfrak{S}_y \frac{dz}{dt} - \frac{dz}{dt} \mathfrak{S}_y \right\}. \quad (17.8)$$

Звідси видно, що оператор сили Лорентца має вигляд (заряд  $-e$ )

$$F_x = -e\mathfrak{E}_x - \frac{e}{2c} \left\{ \left( \mathfrak{S}_z \frac{dy}{dt} + \frac{dy}{dt} \mathfrak{S}_z \right) - \left( \mathfrak{S}_y \frac{dz}{dt} + \frac{dz}{dt} \mathfrak{S}_y \right) \right\}. \quad (17.9)$$

### § 18. Напівкласична теорія взаємодії атомних систем із світлом. Випромінювання та вбирання світла

Розглянемо електромагнітне поле, створене світловою хвилею. В цьому випадку, як відомо, можна калібрувати електромагнітні потенціали так, щоб  $\text{div } \vec{A} = 0$  та  $\varphi = 0$ , і рівняння для полів мали вигляд

$$\vec{\mathfrak{E}} = -\frac{1}{c} \frac{d\vec{A}}{dt}, \quad \vec{\mathfrak{S}} = \text{rot} \vec{A}. \quad (18.1)$$

Для оптичного електрона в атомі гамільтоніан (17.4) запишеться у вигляді

$$H = \frac{p^2}{2m} + U + \frac{e}{mc} (\vec{A} \vec{p}) + \frac{e^2}{2mc} A^2, \quad (18.2)$$

де  $U$  описує потенціальну енергію оптичного електрона в полі ядра і всіх внутрішніх електронів.

На основі гамільтоніана (18.2), розглядаючи члени, що описують взаємодію з полем як мале збурення, можна розвинути напівкласичну теорію взаємодії атома з зовнішнім електромагнітним полем світлової хвилі. Напівкласичною таку теорію вважаємо тому, що при послідовно квантовій трактовці проблеми треба розглядати в квантовий спосіб як механічну підсистему — частинки, так і польову — електромагнітне поле, причому останнє повинно включати в себе і поле, створене механічною підсистемою.

Такий послідовний підхід реалізується квантовою електродинамікою і не може бути розглянутий в межах механіки.

Але квантова механіка може розв'язувати задачі, які стосуються руху частинок у заданому зовнішньому полі. Якщо вважати зовнішнє поле заданим, описуючи його в класичний спосіб, як це зроблено у гамільтоніані (18.2), і розглядати члени, що містять характеристики як частинок, так і поля, тобто описують взаємодію частинок з полем як збурення, — можна, користуючись розвинутою раніше теорією квантових переходів, обчислити імовірність переходу атомної системи з одного стану до іншого під впливом збурення.

Далі, коли, спираючись на закони збереження енергії та імпульсу при взаємодії між атомними системами і полем, ототожнити імовірність переходу атома від нижчого енергетичного стану до вищого, під впливом світла, з імовірністю вбирання кванта світла з енергією, яка визначається різницею рівнів енергії відповідних станів, і, навпаки, імовірність переходу атомної системи під впливом світла з вищого енер-

гетичного стану до нижчого ототожнити з імовірністю випромінювання кванта світла з енергією, рівною різниці відповідних рівнів, ми одержимо основу напівкласичної теорії взаємодії атомних систем з світлом<sup>1</sup>.

Резонансний характер квантових переходів показує, що перехід квантової системи із стану з енергією  $E_m$  до стану з енергією  $E_n$  ( $E_m \rightarrow E_n$ ) можливий лише тоді, коли у спектрі зовнішнього збурення присутня частота (див. § 11).

$$\omega = \frac{E_m - E_n}{\hbar} = \omega_{mn}. \quad (18.3)$$

Це значить, що в нашому випадку перехід є можливим лише тоді, коли присутні кванти світла з енергією, що визначається умовою частот Бора  $\hbar \omega = E_m - E_n$ . Ця особливість теорії квантових переходів обґрунтовує наведене вище ототожнення імовірності переходу атомної системи з одного енергетичного стану до іншого з імовірністю вбирання чи, відповідно, випромінювання кванта світла відповідної енергії.

Але при такій постановці питання один дуже важливий процес залишається поза межами теорії. Квантова механіка не може описати явища спонтанного випромінювання атомних систем. Введене в квантовій механіці поняття стаціонарних станів як станів, у яких енергія з часом не змінюється:

$$\psi_n(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i E_n t}{\hbar}}, \quad (18.4)$$

де  $E_n$  — дійсне число, виключає можливість спонтанного переходу із збудженого стану в нормальний, що суперечить дослідів.

Неможливість опису спонтанних переходів не повинна розглядатись як недолік квантовомеханічної теорії. Як ми вже згадували вище, при розгляді спонтанних переходів ми зустрічаємось з проблемою, яка належить до кола механічних проблем і може бути розв'язана лише в теорії, яка об'єднує механіку з електродинамікою. Відповідна проблема знаходить своє розв'язання у квантовій електродинаміці<sup>2</sup>.

Зауважимо, що в цьому сенсі положення у квантовій механіці цілком аналогічне положенню у механіці класичній. Дійсно, в механічній постановці питання, байдуже чи теорія квантова, чи класична, йде мова про рух у заданому зовнішньому полі без врахування дії на частинку поля, створеного самою частинкою під час її руху. У класичній механіці рухомих зарядів для правильного балансу енергії, в зв'язку з тим, що рухомий заряд, взагалі кажучи, випромінює електромагнітне поле, ми вводимо формально силу реакції випромінювання, яка повинна врахувати обернену дію поля, створеного рухомих зарядом на його рух<sup>3</sup>:

$$\vec{F}_s = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{\vec{r}}. \quad (18.5)$$

При формальному введенні цієї сили і розвиненні механіки у ньютоні-

<sup>1</sup> P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 112, 673 (1926); M. Born, Zs. f. Phys. 40, 167 (1926); J. C. Slater, Proc. Nat. Acad. Sci. 13, 7 (1927).

<sup>2</sup> P. A. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 114, 243, 710 (1927). Див. П. А. М. Дірак, Принципи квантової механіки, Физматгиз (1960); А. М. Ахизер і В. Б. Берестецкий, Квантовая электродинамика, Физматгиз (1959); В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, § 17.

<sup>3</sup> Безпосередній обрахунок сили самодії, незалежно від енергетичного балансу, має більш глибокий зміст, оскільки він підводить в рамках класичної теорії до фундаментальних питань структури електрона, власної енергії з її розбіжністю. Див. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, 1956, § 4.



вій, а не в гамільтоновій формі, вдається втиснути в рамки механіки частинні проблеми суттєво немеханічного походження.

В квантовій механіці існування стаціонарних станів зв'язане з гамільтоновим формалізмом.

Якщо відмовитись від обмеження, при якому механічним величинам приводяться у відповідність лише самоспряжені оператори і ввести в теорію несамоспряжені оператори, власні значення яких є комплексні числа, ми в межах «неермітівської» квантової механіки мали б змогу описати спонтанні переходи.

Гамільтоновій формі класичної механіки електрона відповідала би квантова механіка з самоспряженим гамільтоніаном, а механіці Ньютона з урахуванням дисипативних членів типу (18.5) відповідала би квантова механіка з несамоспряженими, взагалі кажучи, операторами. На можливість побудови такої теорії ми вказували в свій час, маючи на увазі формальне узагальнення в сенсі, аналогічному механіці класичній з силами  $\vec{F}_s^1$ .

Послідовна трактовка питання, як вже зазначалося, здійсненна лише в рамках квантової теорії поля.

В напівфеноменологічній теорії випромінювання Ейнштейна імовірності процесів вбирання та випромінювання світла, ототожені з імовірностями відповідних квантових переходів, пов'язані між собою. Тому квантовомеханічне обчислення імовірностей процесів, індукованих полем (вбирання та випромінювання), дає можливість знайти також імовірність спонтанного випромінювання. Саме на цих підвалинах ми будемо будувати теорію.

Повернемося до гамільтоніана (18.2) і знехтуємо в ньому членом, що містить  $A^2$ , як малою величиною другого порядку, тоді

$$H = H_0 + \frac{e}{mc} (\vec{A} \vec{p}) = H_0 - \frac{ieh}{mc} \vec{A} \vec{\nabla}, \quad (18.6)$$

де  $H_0$  — гамільтоніан незбуреної задачі, а член

$$V(\vec{r}, t) = \frac{e}{mc} (\vec{A} \vec{p}) = - \frac{ieh}{mc} \vec{A} \vec{\nabla} \quad (18.7)$$

розглядатиметься як мале збурення<sup>2</sup>.

Припустимо, що світловий потік діє на відрізок часу від 0 до  $T$ . Тоді, як ми знаємо з теорії квантових переходів, імовірність переходу із стану  $E_n$  до стану  $E_m$  за час  $\geq T$  буде

$$\Delta W_{nm} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |V_{mn}(\omega_{mn})|^2, \quad (18.8)$$

де  $V_{mn}(\omega_{mn})$  — компонента Фур'є матричного елемента збурення.

Загальний розв'язок хвильового рівняння для векторного потенціалу  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  може бути записаний у формі

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \int \vec{A}_0(\omega) e^{i(\vec{k} \vec{r})} e^{-i\omega t} d\omega, \quad (18.9)$$

якщо напрямок поширення хвиль та їх поляризація фіксовані ( $|\vec{k}| = \frac{\omega}{c}$ ).

У (18.9) інтегрування можна поширити на інтервал  $(-\infty, +\infty)$  і розглядати цей вираз як розклад в інтеграл Фур'є.

<sup>1</sup>А. Ю. Глауберман, Наукові зап. ЛДУ, т. XXII, сер. фіз.-мат., в. 5, 105 (1953).

<sup>2</sup> Малість членів, що містять потенціали світлового поля у порівнянні з потенціальною енергією електрона в атомному полі, має місце завжди.

Компонента Фур'є матричного елемента збурення частоти  $\omega_{mn}$  буде тепер мати вигляд

$$V_{mn}(\omega_{mn}) = - \frac{ihe}{mc} \vec{A}_0(\omega_{mn}) \int \bar{\psi}_m e^{i(\vec{k} \vec{r})} \vec{\nabla} \psi_n d\tau. \quad (18.10)$$

Представимо напруженість електричного поля в інтегральній формі, аналогічній (18.9):

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \int \vec{\mathcal{E}}_0(\omega) e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} d\omega, \quad (18.11)$$

і підставимо інтегральні представлення  $\vec{A}$  та  $\vec{\mathcal{E}}$  у першу формулу (18.1):

$$\int \vec{\mathcal{E}}_0(\omega) e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} d\omega = \frac{i}{c} \int \omega \vec{A}_0(\omega) e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} d\omega,$$

звідки одержимо зв'язок

$$\vec{A}_0(\omega) = - \frac{ic}{\omega} \vec{\mathcal{E}}_0(\omega) = - \frac{ic}{\omega} \mathcal{E}_0(\omega) \vec{j}, \quad (18.12)$$

де  $\vec{j}$  — орт, що характеризує напрям поляризації світлової хвилі.

Таким чином,

$$|V_{mn}(\omega_{mn})|^2 = \frac{\hbar^2 e^2}{m^2 \omega_{mn}^2} |\mathcal{E}_0(\omega_{mn})|^2 |\vec{j}|^2 \left| \int \bar{\psi}_m e^{i(\vec{k} \vec{r})} \vec{\nabla} \psi_n d\tau \right|^2. \quad (18.13)$$

Визначимо тепер  $|\mathcal{E}_0(\omega)|^2$  через густину енергії випромінювання  $\rho(\omega)$ . Для цього розглянемо енергію, що проходить через одиницю поверхні

$$E = \frac{c}{4\pi} \int \vec{\mathcal{E}}^2(\vec{r}, t) dt = \frac{c}{4\pi} \int dt \int \mathcal{E}_0(\omega) e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} d\omega \int \bar{\mathcal{E}}_0(\omega') e^{i(\omega' t - \vec{k}' \vec{r})} d\omega'. \quad (18.14)$$

Цей вираз ми записали згідно з визначенням вектора Умова — Пойнтінга та розкладу Фур'є (18.11).

Виконаємо спочатку інтегрування по часу. Тоді

$$\begin{aligned} E &= \frac{c}{4\pi} \int d\omega \int d\omega' \mathcal{E}_0(\omega) \bar{\mathcal{E}}_0(\omega') e^{i\vec{k} \vec{r}} e^{-i\vec{k}' \vec{r}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega' - \omega)t} dt = \\ &= \frac{c}{4\pi} \int d\omega \int d\omega' \mathcal{E}_0(\omega) \bar{\mathcal{E}}_0(\omega') e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \vec{r}} 2\pi \delta(\omega - \omega') = \\ &= \frac{c}{2} \int |\mathcal{E}_0(\omega)|^2 d\omega, \end{aligned} \quad (18.15)$$

бо в нашому випадку умова  $\omega = \omega'$  означає одночасно  $\vec{k} = \vec{k}'$ . Оскільки вектор напруженості поля  $\vec{\mathcal{E}}$  є дійсним, то амплітуди Фур'є задовольняють умові

$$\mathcal{E}_0(\omega) = \bar{\mathcal{E}}_0(-\omega) \quad (18.16)$$

і ми можемо записати

$$E = c \int_0^{\infty} |\mathcal{E}_0(\omega)|^2 d\omega. \quad (18.17)$$

З другого боку, тотожно,

$$E = \int_0^{\infty} E(\omega) d\omega, \quad (18.18)$$

і, порівнюючи останні вирази, маємо

$$E(\omega) = c |\mathcal{E}_0(\omega)|^2.$$

Оскільки нас цікавить імовірність переходу за одиницю часу  $\frac{\Delta W_{nm}}{T}$ , то нам треба взяти вираз для енергії, що пройшла за одиницю часу

$$\frac{E(\omega)}{T} = \rho(\omega) \cdot c,$$

і ми одержимо

$$W_{nm} = \frac{\Delta W_{nm}}{T} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{h^2 e^2}{m^2 \omega_{n'n}^2} \rho(\omega) \left| \vec{j} \int \bar{\psi}_{n'} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{\nabla} \psi_n d\tau \right|^2. \quad (18.19)$$

Введемо позначення

$$\vec{\mathfrak{D}}_{n'n} = \frac{eh}{m\omega_{n'n}} \int \bar{\psi}_{n'} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{\nabla} \psi_n d\tau \quad (18.20)$$

і запишемо остаточно

$$W_{nm} = \frac{4\pi^2}{h^2} |\vec{j} \cdot \vec{\mathfrak{D}}_{mn}(\vec{k})|^2 \rho(\omega). \quad (18.21)$$

Якщо обмежитись випадком довгих хвиль, то можна у виразі для  $\vec{\mathfrak{D}}_{mn}$  провести під знаком інтеграла формальний розклад експоненти по степенях  $(\vec{k} \cdot \vec{r})$ . Дійсно, оскільки хвильові функції  $\psi_m$  та  $\psi_n$  помітно відмінні від нуля лише в області порядку розмірів атома —  $a$ , то цей розклад після інтегрування по простору приводить до розкладу по параметру  $ka = 2\pi \frac{a}{\lambda}$ . Коли обмежитись хвилями, довжина яких задовольняє умові

$$\frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1, \quad (18.22)$$

то одержаний ряд буде добре збігатись і ми можемо записати:

$$\vec{\mathfrak{D}}_{mn}(\vec{k}) = \frac{eh}{m\omega_{mn}} \int \bar{\psi}_m \vec{\nabla} \psi_n d\tau + \frac{ihe}{m\omega_{mn}} \int \bar{\psi}_m (\vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{\nabla} \psi_n d\tau + \dots, \quad (18.23)$$

або, у скороченому вигляді,

$$\vec{\mathfrak{D}}_{mn} = \vec{\mathfrak{D}}_{mn}^1 + \vec{\mathfrak{D}}_{mn}^2 + \dots, \quad (18.23a)$$

де

$$\vec{\mathfrak{D}}_{nn}^1 = \frac{he}{m\omega_{nn'}} \int \bar{\psi}_n \vec{\nabla} \psi_{n'} d\tau, \quad \vec{\mathfrak{D}}_{nn'}^2 = \frac{ihe}{m\omega_{nn'}} \int \bar{\psi}_n (\vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{\nabla} \psi_{n'} d\tau, \quad \text{і т. д.}$$

Запишемо  $\vec{\mathfrak{D}}_{nn'}^1$  через матричний елемент оператора імпульсу —  $i\hbar \vec{\nabla}$ .

$$\vec{\mathfrak{D}}_{nn'}^1 = -\frac{e}{im\omega_{nn'}} \vec{p}_{nn'},$$

де  $\vec{p}_{mn} = -i\hbar \int \bar{\psi}_m \vec{\nabla} \psi_n d\tau$  — матричний елемент оператора  $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$ .

За властивостями гейзенбергівських матриць, в прийнятому наближенні, маємо

$$(n' | p_x | n) = m \left( n' \left| \frac{dx}{dt} \right| n \right) = m \frac{d}{dt} (n' | x | n),$$

$$(n' | p_x | n) = m i\omega_{n'n} (n' | x | n) \quad \text{і} \quad (n' | \vec{p} | n) = im \omega_{n'n} (n' | \vec{r} | n),$$

отже,

$$\vec{\mathfrak{D}}_{mn}^1 = -e(\vec{r})_{mn},$$

але  $-e\vec{r}$  — вектор дипольного моменту  $\vec{D}$ , коли  $\vec{r}$  є радіус-вектор електрона відносно ядра, і ми одержуємо

$$\vec{\mathfrak{D}}_{mn}^1 = \vec{D}_{mn}. \quad (18.24)$$

Ми встановили, що для довгих хвиль маємо в першому наближенні по параметру  $\frac{2\pi a}{\lambda}$  так зване дипольне випромінювання. В багатьох випадках для досить довгих хвиль можна обмежитись розглядом лише першого наближення, але коли для якоїсь конкретної системи  $\vec{D}_{mn} = 0$ , то головним членом стає  $\vec{\mathfrak{D}}_{mn}^2$ . При певних умовах (наприклад, коли довжина хвилі не дуже велика) буває потрібно поряд з  $\vec{\mathfrak{D}}_{mn}^1$  врахувати  $\vec{\mathfrak{D}}_{mn}^2$ . Можна показати, що випромінювання, обумовлене  $\vec{\mathfrak{D}}_{mn}^2$ , складається з двох частин, перша з яких — електричне квадрупольне, а друга — так зване магнітне дипольне випромінювання<sup>1</sup>.

Позначивши кут між вектором дипольного моменту  $\vec{D}_{mn}$  та напрямком поляризації світлового поля  $\vec{j}$  через  $\varphi_{mn}$ , одержимо, остаточно, формулу (18.21) в дипольному наближенні:

$$W_{nm} = \frac{4\pi^2}{h^2} |\vec{D}_{mn}|^2 \rho(\omega_{mn}) \cos^2 \varphi_{mn}. \quad (18.25)$$

#### Ейнштейнові коефіцієнти

За теорією Ейнштейна, імовірність вбирання кванта світла  $h\omega = E_m - E_n$ , що має поляризацію  $\alpha$  і напрямком поширення в середині тілесного кута  $d\Omega$ , за одиницю часу дорівнює

$$dW_\alpha = b_{n\alpha}^m \rho_\alpha(\omega, \Omega) d\Omega. \quad (18.26)$$

Формула (18.25) одержана для плоскої хвилі, яка поширюється в заданому напрямку. Для того щоб її зв'язати з (18.26), ми зауважимо, що в цьому випадку

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega) = \rho_\alpha(\omega) \delta(\Omega),$$

де  $\rho_\alpha(\omega)$  — спектральна густина, яка входить у (18.25) і одержується з  $\rho_\alpha(\omega, \Omega)$  інтегруванням останньої по  $d\Omega$ . Проінтегруємо (18.26) по  $d\Omega$ , тоді

<sup>1</sup> A. Rubinowicz, Zs. f. Phys., 61, 338 (1930), 65, 662 (1930). Див Е. И. Кондон и Г. Х. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ (1949), гл. IV, IX, XI. А. Зоммерфельд, Строение атома и спектры, т. II, гл. I, § 8.

$$W_a = b_{na}^m \rho_a(\omega). \quad (18.27)$$

На підставі всіх попередніх міркувань одержана імовірність  $W_a$  повинна збігатися з обчисленою нами імовірністю переходу  $W_{nm}$ . З рівності цих величин одержуємо, що

$$b_{na}^m = \frac{4\pi^2}{h^2} |\vec{D}_{mn}|^2 \cos^2 \varphi_{mn}. \quad (18.28)$$

Індекс  $a$  у коефіцієнті Ейнштейна приймає два значення, кожне з яких стосується одного з двох напрямків поляризації, прийнятих за незалежні. Оберемо перший напрямок ( $a = 1$ ) в площині, утвореній напрямком поширення та вектором  $\vec{D}_{mn}$ , а другий незалежний напрямок ( $a = 2$ ) приймемо перпендикулярним до вказаної вище площини. Позначивши кут між напрямком поширення та вектором  $\vec{D}_{mn}$  через  $\vartheta_{mn}$ , одержимо

$$b_{n1}^m = \frac{4\pi^2}{h^2} |\vec{D}_{mn}|^2 \sin^2 \vartheta_{mn}, \quad (18.29)$$

$$b_{n2}^m = 0.$$

Використовуючи далі відомі співвідношення між коефіцієнтами Ейнштейна:

$$b_{na}^n = b_{na}^m \quad \text{та} \quad \frac{a_{ma}^n}{b_{na}^m} = \frac{h\omega_{mn}^3}{8\pi^3 c^3}, \quad (18.30)$$

ми одержимо для імовірності спонтанного випромінювання кванта світла частоти  $\omega_{mn}$ , поляризації  $a$  в тілесному куті  $d\Omega$  такий вираз:

$$dW'_{ra} = a_{ma}^n d\Omega = \frac{h\omega_{mn}^3}{8\pi^3 c^3} b_{na}^m d\Omega; \quad (18.31)$$

при цьому відмінна від нуля імовірність буде лише для першої з обраних нами незалежних поляризацій:

$$dW'_{r1} = \frac{\omega_{mn}^3}{2\pi h c^3} |\vec{D}_{mn}|^2 \sin^2 \vartheta_{mn} d\Omega. \quad (18.32)$$

Для повної імовірності спонтанного випромінювання при переході атомної системи з стану  $E_m$  в стан  $E_n$  ( $E_m \rightarrow E_n$ ) треба попередній вираз проінтегрувати по всіх напрямках поширення, що дасть

$$W'_{r1} = \frac{4\omega_{mn}^3}{3hc^3} |\vec{D}_{mn}|^2. \quad (18.33)$$

Коли ми маємо справу з виродженими рівнями, то різні переходи можуть вести до випромінювання тої самої частоти, бо кілька різних станів відповідають однаковій енергії. В цьому випадку повна імовірність спонтанного випромінювання даної частоти одержується у вигляді суми імовірностей для всіх цих переходів:

$$A_m^n = \frac{4\omega_{mn}^3}{3hc^3} \sum |\vec{D}_{ma}|^2. \quad (18.34)$$

Вираз  $A_m^n$  теж має назву коефіцієнта Ейнштейна. В зв'язку зі спонтанними переходами розберемо питання про час життя атомної системи в конкретному збудженому стані.

Нехай  $N_m$  — кількість атомів, що перебувають у стані з енергією  $E_m$  в деякий момент часу  $t$ ; тоді середнє число атомів, що перейдуть спонтанно в якийсь з нижчих енергетичних станів за час  $dt$ , буде

$$dN_m = -\beta_m N_m dt,$$

де

$$\beta_m = \sum_{E_n < E_m} A_m^n. \quad (18.35)$$

Звідси маємо, що

$$N_m = N_m^0 e^{-\beta_m t} = N_m^0 e^{-\frac{t}{\tau_m}}, \quad (18.36)$$

де величина  $\tau_m = \frac{1}{\beta_m}$  становить середній час життя атома у збудженому стані з енергією  $E_m$ .

Щоб одержати кутовий розподіл інтенсивності випромінювання частоти  $\omega_{mn}$ , помножимо відповідну імовірність випромінювання в тілесному куті  $d\Omega$  на величину кванта  $h\omega_{mn}$ :

$$J_{mn}(\Omega) d\Omega = \frac{\omega_{mn}^4}{2\pi c^3} |\vec{D}_{mn}|^2 \sin^2 \vartheta_{mn} d\Omega; \quad (18.37)$$

повна інтенсивність одержується звідси інтегруванням по всіх напрямках розповсюдження

$$J_{mn} = \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^3} |\vec{D}_{mn}|^2. \quad (18.38)$$

У випадку вироджених рівнів формула узагальнюється:

$$J_{mn} = \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^3} \sum |\vec{D}_{mn}|^2. \quad (18.39)$$

Якщо ми вивчаємо спектр випромінювання речовини, яка складається з однакових атомних систем, що слабо взаємодіють між собою, — квазіідеальний газ, то повну спостережувану інтенсивність ми одержимо, домноживши попередній вираз на число атомів у відповідному збудженому стані:

$$I_{mn} = N_m J_{mn}.$$

Принцип відповідності.

Розглянемо для простоти одновимірний періодичний рух класичної частинки з зарядом  $-e$  та періодом руху  $\tau_0 = 2\pi/\omega_0$ . Координату частинки  $x(t)$  розкладемо в ряд Фур'є:

$$x(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} x_k e^{i\omega_k t}, \quad \omega_k = k\omega, \quad k = \pm 1, \pm 2, \dots, \quad x_k = \overline{x_{-k}},$$

або

$$x(t) = \sum_{k=1}^{\infty} 2|x_k| \cos(\omega_k t + \varphi_k), \quad \text{якщо} \quad x_k = |x_k| e^{i\varphi_k}.$$

Відповідно маємо розклад електричного моменту  $D = ex(t)$ :

$$D(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} D_k e^{i\omega_k t} = \sum_{k=1}^{\infty} 2|D_k| \cos(\omega_k t + \varphi_k), \quad D_k = ex_k. \quad (18.40)$$

Оскільки в класичній теорії всі механічні частоти одночасно є оптичними, то інтенсивність випромінювання та його кутовий розподіл і поляризація визначаються виразом

$$D_{k\alpha} = 2 |D_k| \cos(\omega_k t + \varphi_k).$$

Середня енергія, що випромінюється в тілесному куті  $d\Omega$  з частотою  $\omega$ , є

$$d\left(\frac{dE}{dt}\right) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_k^4}{c^3} (\overline{D_{k\alpha}})^2 \sin^2 \vartheta d\Omega,$$

а повне випромінювання

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2}{3} \frac{\omega_k^4}{c^3} (\overline{D_{k\alpha}})^2,$$

де

$$(\overline{D_{k\alpha}})^2 = 4 |D_k|^2 \overline{\cos^2(\omega_k t + \varphi_k)} = 2 |D_k|^2.$$

Отже,

$$d\left(\frac{dE}{dt}\right) = \frac{\omega_k^4}{2\pi c^3} |D_k|^2 \sin^2 \vartheta d\Omega, \quad (18.41)$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{4}{3} \frac{\omega_k^4}{c^3} |D_k|^2. \quad (18.42)$$

Якщо порівняти ці відомі формули з відповідними виразами, одержаними в квантовій механіці, ми побачимо, що матричні елементи електричного моменту  $\vec{D}_{mn}$  є аналогами класичних компонент Фур'є, розкладу електричного моменту.

Коли множники, залежні від часу в розкладі Фур'є, долучити до визначення складової  $D_k$  ( $D_k(t) = D_k e^{i\omega_k t}$ ), та порівняти ці складові з відповідними гейзенберґівськими матричними елементами дипольного моменту  $(m|\vec{D}(t)|n) = (m|\vec{D}|n)e^{i\omega_{mn}t}$ , то, порівнюючи (18.41) і (18.42) з (18.37) і (18.38), ми можемо сформулювати такий принцип відповідності: поле випромінювання класичної частинки може бути визначене послідовністю «диполів»  $D_1 e^{i\omega_1 t}, \dots, D_n e^{i\omega_n t}, \dots$  з частотами  $\omega_1 = \omega_0, \omega_2 = 2\omega_0, \dots, \omega_n = n\omega_0$ , а випромінювання квантової системи характеризується двовимірною сукупністю гармонічно змінних диполів. Електричний момент всієї сукупності визначиться матрицею  $\vec{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$ , причому частоти теж складають матрицю:  $\omega_{mn} = E_m - E_n/h$ . Діагональні матричні елементи  $\vec{D}_{nn}$  не залежать від часу і репрезентують середній дипольний момент системи в  $n$ -му квантовому стані. Недіагональні елементи матриці  $\vec{D}$  визначають випромінювання.

Отже, принцип відповідності твердить, що в розглянутому наближенні квантова система вибирає та випромінює як сукупність класичних осциляторів з моментами, рівними  $\vec{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$ .

Таке вдосконалене формулювання борівського принципу відповідності покладалось в основу теорії вбирання і випромінювання світла атомами в матричній квантовій механіці Гейзенберґа—Борна—Іордана в її первісній формі<sup>1</sup>. На цьому шляху одержуються правильні вирази для ейнштейнівських імовірностей переходу, але метод, застосований нами, є більш послідовним і узasadненим в дусі побудованої квантово-механічної теорії. Повністю послідовна трактовка взаємодії атомних

<sup>1</sup> W. Heisenberg, Zs. f. Phys., 33, 879 (1925); M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, Zs. f. Phys., 35, 557 (1925).

систем з електромагнітним полем, яка вимагає квантового, а не класичного розгляду цього поля, реалізується в квантовій електродинаміці, або, ширше, в теорії квантованих полів і виходить за межі нашого розгляду.

#### Правила відбору для дипольного випромінювання

Розглянемо спочатку випромінювання лінійного гармонічного осцилятора з масою  $m$ , зарядом  $e$  та власною частотою  $\omega_0$ . Спектр власних значень енергії такого осцилятора, як ми знаємо, визначається формулою

$$E_n = h\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, \dots$$

Елементи матриці дипольного моменту будуть

$$D_{mn} = e x_{mn} e^{i\omega_{mn}t} = e x_{mn} e^{i\omega_0(m-n)t}. \quad (18.43)$$

З теорії гармонічного осцилятора відомо, що відмінними від нуля матричними елементами координати будуть лише елементи  $x_{n,n\pm 1}$ , тобто  $D_{mn} \neq 0$ , коли  $m = n \pm 1$ . Відповідні частоти  $\omega_{mn} = \omega_0(m-n) = \pm \omega_0$ . Отже, осцилятор може вбирати і випромінювати лише свою власну частоту, як це впливає також і з класичної механіки.

Для будь-якої системи, що перебуває під дією заданого збурення, реалізуються не всі квантові переходи, а лише ті, імовірності яких відмінні від нуля. Ми бачили, що коли переходи атомної системи відбуваються під впливом збурення світлом, то імовірність переходу пропорційна до квадрата модуля відповідного матричного елемента  $\vec{D}_{mn}$ , а для дипольного випромінювання пропорційна до квадрата модуля матричного елемента дипольного моменту  $D_{mn}$ . Ті переходи, для яких  $\vec{D}_{mn} = 0$ , не відбуваються в дипольному наближенні, тобто вони заборонені. Правила, за якими можна визначити, які переходи є дозволеними, називають правилами відбору. Конкретна форма правил відбору залежить від характеру діючого збурення та від властивостей самої атомної системи. Вище ми бачили приклад правил відбору для дипольного випромінювання гармонічного осцилятора. Правила відбору для оптичного електрона в атомі одержуються теж досить просто. Інтенсивність випромінювання пропорційна до

$$|\vec{D}_{mn}|^2 = e^2 \{ |x_{mn}|^2 + |y_{mn}|^2 + |z_{mn}|^2 \} \quad (18.44)$$

для переходу у дискретному спектрі та до

$$|\vec{D}_{mE}|^2 \Delta E = e^2 \{ |(E_m|x|E)|^2 + |(E_m|y|E)|^2 + |(E_m|z|E)|^2 \} \Delta E \quad (18.45)$$

для переходу з рівня дискретного у суцільний спектр.

У випадку електрона в полі з центральною симетрією стан електрона визначається квантовими числами  $n, l, m$ ; отже, гейзенберґівські матриці можна записати так:

$$x_{nn'} = (n l m | x | n' l' m'), \\ (E_n | x | E) = (n l m | x | E l' m'). \quad (18.46)$$

У зв'язку з виродженням одній і тій самій частоті можуть відповідати різні переходи з відмінними  $m$  та  $m'$ . У відсутності зовнішнього магнітного поля на досліді спостерігається сума інтенсивностей всіх переходів, що відповідають даній частоті. Таким чином, під величиною  $|x_{nn'}|^2$  ми повинні розуміти

$$\sum_{m=-l}^{+l} \sum_{m'=-l'}^{+l'} |(nlm|x|n'l'm')|^2 \quad (18.47)$$

і, відповідно, для  $y$  та  $z$ . Далі, при переходах у суцільний спектр квантове число  $l'$  не є обмеженим згори, тобто під величиною  $|(E_n|x|E)|^2$  ми повинні розуміти

$$\sum_{m=-l}^{+l} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{+l'} |(nlm|x|E'l'm')|^2. \quad (18.48)$$

Завдяки правилам відбору ця сума містить скінченне число членів. Розглянемо випадок дискретного спектра і запишемо матричні елементи координат:

$$(nlm|x|n'l'm') = \int \bar{\Psi}_{nlm} r \sin \vartheta \cos \varphi \psi_{n'l'm'} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr,$$

$$(nlm|y|n'l'm') = \int \bar{\Psi}_{nlm} r \sin \vartheta \sin \varphi \psi_{n'l'm'} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr, \quad (18.49)$$

$$(nlm|z|n'l'm') = \int \bar{\Psi}_{nlm} r \cos \vartheta \psi_{n'l'm'} r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr,$$

де

$$\bar{\Psi}_{nlm} \psi_{n'l'm'} = e^{i\omega t} R_{nl} R_{n'l'} \frac{1}{4\pi} \tilde{P}_l^m \tilde{P}_{l'}^{m'} e^{i(m'-m)\varphi}$$

і

$$\omega = \frac{1}{\hbar} (E_{nl} - E_{n'l'}).$$

Кожний з інтегралів (18.49) є добутком трьох інтегралів, причому інтеграл по  $r$  у всіх випадках один і той же. Позначимо інтеграли по кутах  $\vartheta$  і  $\varphi$  таким чином:

$$(lm|\sin \vartheta \cos \varphi|l'm') = \frac{1}{4\pi} \int \tilde{P}_l^m \tilde{P}_{l'}^{m'} e^{i(m'-m)\varphi} \sin^2 \vartheta \cos \varphi d\vartheta d\varphi, \quad (18.50)$$

$$(lm|\sin \vartheta \sin \varphi|l'm') = \frac{1}{4\pi} \int \tilde{P}_l^m \tilde{P}_{l'}^{m'} e^{i(m'-m)\varphi} \sin^2 \vartheta \sin \varphi d\vartheta d\varphi, \quad (18.51)$$

$$(lm|\cos \vartheta|l'm') = \frac{1}{4\pi} \int \tilde{P}_l^m \tilde{P}_{l'}^{m'} e^{i(m'-m)\varphi} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (18.52)$$

Розглянемо спочатку інтеграл (18.52). Оскільки

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi = 2\pi \delta_{mm'}, \quad (18.53)$$

то для того, щоб (18.52) був відмінним від нуля, необхідно, щоб  $m' = m$ . Покладемо далі  $\cos \vartheta = x$ , тоді

$$(lm|\cos \vartheta|l'm') = \delta_{mm'} \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \tilde{P}_l^m(x) \tilde{P}_{l'}^m(x) x dx. \quad (18.54)$$

Використовуючи рекурентні співвідношення (додаток № 4)

$$x \tilde{P}_l^m(x) = \frac{\sqrt{(l+1)^2 - m^2}}{\sqrt{4(l+1)^2 - 1}} \tilde{P}_{l+1}^m(x) + \frac{\sqrt{l^2 - m^2}}{\sqrt{4l^2 - 1}} \tilde{P}_{l-1}^m(x)$$

та ортонормованість поліномів  $\tilde{P}_l^m$ , одержимо

$$(lm|\cos \vartheta|l'm') = \delta_{mm'} \left\{ \frac{\sqrt{(l+1)^2 - m^2}}{\sqrt{4(l+1)^2 - 1}} \delta_{l+1,l'} + \frac{\sqrt{l^2 - m^2}}{\sqrt{4l^2 - 1}} \delta_{l-1,l'} \right\}. \quad (18.55)$$

Бачимо, що елементи цієї матриці відмінні від нуля лише тоді, коли  $m = m'$  та  $l - l' = \pm 1$ .

Для обчислення інтегралів (18.50) та (18.51) утворимо їх лінійну комбінацію:

$$(lm|\sin \vartheta e^{i\varphi}|l'm') = (lm|\sin \vartheta \cos \varphi|l'm') + i(lm|\sin \vartheta \sin \varphi|l'm'),$$

тоді, очевидно,

$$(lm|\sin \vartheta \cos \varphi|l'm') = \frac{1}{2} [(lm|\sin \vartheta e^{i\varphi}|l'm') + (l'm'|\sin \vartheta e^{i\varphi}|lm)],$$

$$(lm|\sin \vartheta \sin \varphi|l'm') = \frac{1}{2i} [(lm|\sin \vartheta e^{i\varphi}|l'm') - (l'm'|\sin \vartheta e^{i\varphi}|lm)].$$

Аналогічно до попереднього одержуємо:

$$\begin{aligned} (lm|\sin \vartheta e^{i\varphi}|l'm') &= \frac{1}{4\pi} \int \tilde{P}_l^m \tilde{P}_{l'}^{m'} e^{i(m'-m)\varphi} \sin^2 \vartheta d\vartheta d\varphi = \\ &= \delta_{m,m'+1} \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} (1-x^2)^{\frac{1}{2}} \tilde{P}_l^m \tilde{P}_{l'}^{m-1} dx. \end{aligned}$$

Використовуючи рекурентні співвідношення (додаток № 4)

$$(1-x^2)^{\frac{1}{2}} \tilde{P}_{l'}^{m-1} = \frac{\sqrt{(l'+m)(l'+m+1)}}{\sqrt{4(l'+1)^2-1}} \tilde{P}_{l'+1}^m - \frac{\sqrt{(l'-m+1)(l'-m)}}{\sqrt{4l'^2-1}} \tilde{P}_{l'-1}^m,$$

ортонормованість функцій  $\tilde{P}_l^m$  та очевидні рівності типу

$$f(l') \delta_{l,l'-1} = f(l+1) \delta_{l,l'-1},$$

одержимо

$$\begin{aligned} (lm|\sin \vartheta e^{i\varphi}|l'm') &= \delta_{m-1,m'} \left[ \frac{\sqrt{(l+m-1)(l+m)}}{\sqrt{4l^2-1}} \delta_{l-1,l'} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sqrt{(l-m+1)(l-m+2)}}{\sqrt{4(l+1)^2-1}} \delta_{l+1,l'} \right], \quad (18.56) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (l'm'|\sin \vartheta e^{i\varphi}|lm) &= \delta_{m+1,m'} \left[ \frac{\sqrt{(l+m+1)(l+m+2)}}{\sqrt{4(l+1)^2-1}} \delta_{l+1,l'} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sqrt{(l-m)(l-m-1)}}{\sqrt{4l^2-1}} \delta_{l-1,l'} \right]. \quad (18.57) \end{aligned}$$

Таким чином, матричні елементи для координат відмінні від нуля при таких умовах:

$$l' - l = \pm 1 \begin{cases} m = m' \\ m' - m = \pm 1. \end{cases} \quad (18.58)$$

Правила відбору для орбітального квантового числа  $l$  єдині, а для магнітного квантового числа маємо два випадки; коли реалізується правило  $m = m'$ , то одержуємо відмінний від нуля матричний елемент координати  $z$ , відповідне випромінювання, поляризоване по осі  $z$ . Коли реалізується правило  $m' - m = \pm 1$ , маємо випромінювання, поляризоване в площині  $xy$ .

Коли зовнішнє магнітне поле відсутнє, окремі матричні елементи не мають інтересу; важливо знати суми (18.47). Легко показати, що

$$\sum_{m, m'} |(lm| \cos \theta |l-1, m')|^2 = \frac{1}{3} l,$$

$$\sum_{m, m'} |(lm| \sin \theta \cos \varphi |l-1, m')|^2 = \sum_{m, m'} |(lm| \sin \theta \sin \varphi |l-1, m')|^2 = \frac{1}{3} l.$$

Для одержання відповідних сум при  $l' = l + 1$  треба в цих формулах замінити  $l$  на  $l + 1$ .

Одержані правила відбору є вірними лише для дипольного випромінювання і згідно з наведеними вище міркуваннями не можуть мати універсального характеру, бо зміст правил відбору визначається як властивостями системи (у нас це був оптичний атомний електрон), так і характером збурення. Переходи, заборонені для даної системи при збуренні одного типу, можуть бути дозволені при іншому характері збурення. Правила відбору у всіх наближеннях (дипольному, квадрупольному і т. д.) зв'язані з характером симетрії гамільтоніана, яка обумовлює певні властивості симетрії хвильових функцій системи. Це дозволяє в ряді випадків сформулювати правила відбору, виходячи лише із загальних теоретико-групових міркувань<sup>1</sup>. Вивчення «заломлення» (зміни) правил відбору по спектрах реальних вбираючих чи випромінюючих систем дає матеріал для характеристики полів, що діють на окремі атоми і молекули<sup>2</sup>. Наприклад, для так званого квадрупольного випромінювання, яке відповідає члену  $\mathfrak{D}_{mn}$  в розкладі (18.23) (18.23а), одержуються інші правила відбору для орбітального квантового числа  $l$ :  $l' = l, l \pm 2$ . ( $\mathfrak{D}_{mn}^2$  має два доданки, перший з яких описує квадрупольне електричне випромінювання з наведеним правилом відбору, а другий відповідає магнітному дипольному випромінюванню з правилами відбору  $l' = l, m' = m \pm 1$ ; магнітне дипольне випромінювання одержується при переходах із зміною  $m$ ).

### § 19. Теорія розсіяння світла атомними системами

Розвинуті нами методи є цілком достатніми для розгляду таких процесів взаємодії світла з атомною системою, при яких світло, взагалі кажучи, змінює напрям поширення та частоту. Виходячи з загальних міркувань принципу відповідності, розглянутих у попередньому розділі в зв'язку з процесами вбирання та випромінювання світла, ми будемо знову розглядати матрицю електричного моменту атомної системи, але ми визначимо її тепер на основі функцій, які враховують збурення станів атомної системи, викликане полем світлової хвилі<sup>3</sup>.

Запишемо гамільтоніан у формі (18.6):

<sup>1</sup> З цього приводу див. літературу по застосуванню теорії груп у квантовій механіці, подану у додатку № 6.

<sup>2</sup> Ряд питань, зв'язаних з характером міжмолекулярного поля і його впливом на спектри, вивчався В. С. Міліянчуком, Іос. сіт.

<sup>3</sup> О. Klein, Zs. f. Phys., 41 407 (1927).

$$H = H^0 + \frac{e}{mc} (\vec{A} \vec{p}) = H^0 - \frac{ieh}{mc} \vec{A} \vec{\nabla}. \quad (19.1)$$

де  $\vec{A}$  вектор-потенціал поля світлової хвилі.

Припустимо, що світло монохроматичне та що довжина хвилі набагато більша за розміри системи. Представимо вектор-потенціал у формі

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{A}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} + \frac{1}{2} \vec{A}_0' e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} \quad (19.2)$$

і будемо розглядати член  $\frac{e}{mc} (\vec{A} \vec{p})$  як мале збурення.

Отже,

$$H = H^0 + U,$$

де

$$U = U_0 e^{i\omega t} + U_0' e^{-i\omega t} \quad (19.3)$$

( $U_0'$  — оператор, спряжений до  $U_0$ ). Хвильове рівняння матиме в цих позначеннях такий вигляд:

$$H^0 \psi + (U_0 e^{i\omega t} + U_0' e^{-i\omega t}) \psi - ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \quad (19.4)$$

Обмежуючись в дальшому першим наближенням теорії збурень, покладемо

$$\psi = \psi^* + v + w, \quad (19.5)$$

де  $v$  та  $w$  вважатимемо малими величинами першого порядку. Підстановка (19.5) у хвильове рівняння дає з точністю до членів першого порядку

$$H^0 \psi^* + H^0 v + H^0 w + U_0 e^{i\omega t} \psi^* + U_0' e^{-i\omega t} \psi^* = ih \frac{\partial \psi^*}{\partial t} + ih \frac{\partial v}{\partial t} + ih \frac{\partial w}{\partial t}.$$

Цьому рівнянню можна задовольнити, якщо підкорити  $\psi^*$ ,  $v$  та  $w$ , відповідно, таким рівнянням:

$$H^0 \psi^* - ih \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = 0, \quad \text{а)}$$

$$H^0 v - ih \frac{\partial v}{\partial t} = -U_0 e^{i\omega t} \psi^*, \quad \text{б)}$$

$$H^0 w - ih \frac{\partial w}{\partial t} = -U_0' e^{-i\omega t} \psi^*. \quad \text{в)}$$

Рівняння (19.6а) збігається з незбуреним, і його розв'язок відомий:

$$\psi^* = \psi_n^0 \exp\left(-\frac{i}{h} E_n t\right). \quad (19.7)$$

Як легко бачити, при цьому рівняння б) та в) можна задовольнити функціями вигляду

$$v = v_n^0 \exp\left[i\left(\omega - \frac{E_n}{h}\right)t\right], \quad (19.8)$$

$$w = w_n^0 \exp\left[i\left(\omega + \frac{E_n}{h}\right)t\right],$$

причому для  $v_n^0$  та  $w_n^0$  одержуються такі рівняння:

$$\begin{aligned} H^0 v_n^0 - (E_n - h\omega) v_n^0 &= -U_0 \psi_n^0, \\ H^0 w_n^0 - (E_n + h\omega) w_n^0 &= -U_0^+ \psi_n^0. \end{aligned} \quad (19.9)$$

Розв'язки цих рівнянь ми одержимо звичайним шляхом у вигляді розкладів за системою власних функцій незбуреної задачі

$$v_n^0 = \sum_l a_{nl} \psi_l^0, \quad w_n^0 = \sum_l b_{nl} \psi_l^0. \quad (19.10)$$

Підставляючи ці розклади, матимемо

$$\begin{aligned} \sum_l a_{nl} (E_l - E_n + h\omega) \psi_l^0 &= -U_0 \psi_n^0, \\ \sum_l b_{nl} (E_l - E_n - h\omega) \psi_l^0 &= -U_0^+ \psi_n^0. \end{aligned} \quad (19.11)$$

Помножаючи (19.11) на  $\bar{\psi}_k^0$  та інтегруючи по простору, одержуємо

$$a_{nk} = -\frac{(k|U_0|n)}{E_k - E_n + h\omega}, \quad b_{nk} = -\frac{(k|U_0^+|n)}{E_k - E_n - h\omega},$$

$$v_n^0 = -\sum_k \frac{(k|U_0|n)}{E_k - E_n + h\omega} \psi_k^0, \quad w_n^0 = -\sum_k \frac{(k|U_0^+|n)}{E_k - E_n - h\omega} \psi_k^0. \quad (19.12)$$

Для того щоб поправки  $v$  та  $w$  були малими, в сенсі теорії збурень, необхідно одержаний формальний розв'язок розглядати лише при умові

$$E_k - E_n \pm h\omega \neq 0. \quad (19.13)$$

Отже, необхідною умовою застосування методу теорії збурень у поданій вище формі є умова відсутності резонансу  $|\omega_{kn}| \neq \omega$ . Для докладного запису знайдених розв'язків розкриємо вирази матричних елементів  $(k|U_0|n)$  та  $(k|U_0^+|n)$ . Так, маємо

$$(k|U_0|n) = \int \bar{\psi}_k^0 \left( -\frac{e}{2mc} \vec{A}_0 e^{-i\vec{k}\vec{r}} \right) \psi_n^0 d\tau,$$

або, переходячи від вектора-потенціалу до вектора електричного поля

$$\left( \vec{\mathcal{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad \vec{A}_0 = \frac{ic}{\omega} \vec{\mathcal{E}}_0, \quad \vec{A}_0 = -\frac{ic}{\omega} \vec{\mathcal{E}}_0 \right),$$

$$(k|U_0|n) = \frac{ie}{2m\omega} \vec{\mathcal{E}}_0 \int \bar{\psi}_k^0 e^{-i\vec{k}\vec{r}} \vec{p} \psi_n^0 d\tau. \quad (19.14)$$

У прийнятих умовах, коли довжина хвилі велика у порівнянні з розмірами атомної системи, ми можемо обмежитись дипольним наближенням, що дає

$$(k|U_0|n) = \frac{ie}{2m\omega} \vec{\mathcal{E}}_0 \int \bar{\psi}_k^0 \vec{p} \psi_n^0 d\tau = \frac{ie}{2m\omega} \vec{\mathcal{E}}_0 (k|\vec{p}|n). \quad (19.15)$$

Використовуючи відомий зв'язок гейзенбергівських матричних елементів оператора імпульсу та оператора радіус-вектора (для вільного електрона, бо ми відкидаємо члени порядку квадрата вектора-потенціалу).

$$(k|\vec{p}|n) = im\omega_{kn} (k|\vec{r}|n),$$

одержимо остаточно

$$(k|U_0|n) = \frac{\omega_{kn}}{2\omega} \left( \vec{\mathcal{E}}_0 \vec{D}_{kn} \right), \quad (19.16)$$

де  $\omega_{kn}$  — борівська частота,  $\omega$  — частота падаючого світла, а  $\vec{D}_{kn}$  — матричний елемент оператора дипольного моменту.

$$\text{Відповідно,} \quad (k|U_0^+|n) = -\frac{\omega_{kn}}{2\omega} \left( \vec{\mathcal{E}}_0 \vec{D}_{kn} \right). \quad (19.17)$$

Шуканий розв'язок може бути записаний у формі

$$\psi_n(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} (\psi_n^0 + v_n^0 e^{i\omega t} + w_n^0 e^{-i\omega t}), \quad (19.18)$$

де

$$v_n^0 = -\sum_k \frac{\omega_{kn} (\vec{\mathcal{E}}_0 \vec{D}_{kn})}{2\omega \hbar (\omega_{kn} + \omega)} \psi_k^0, \quad w_n^0 = \sum_k \frac{\omega_{kn} (\vec{\mathcal{E}}_0 \vec{D}_{kn})}{2\omega \hbar (\omega_{kn} - \omega)} \psi_k^0. \quad (19.19)$$

Визначимо тепер елементи гейзенбергівської матриці дипольного моменту системи на базі функцій  $\psi_n(\vec{r}, t)$ :

$$\begin{aligned} \int \bar{\psi}_m \vec{D} \psi_n d\tau &= e^{i\omega_{mn} t} \int \bar{\psi}_m^0 \vec{D} \psi_n^0 d\tau + e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} \int (\bar{\psi}_m^0 \vec{D} v_n^0 + \\ &+ \bar{w}_m^0 \vec{D} \psi_n^0) d\tau + e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} \int (\bar{\psi}_m^0 \vec{D} w_n^0 + \bar{v}_m^0 \vec{D} \psi_n^0) d\tau, \end{aligned} \quad (19.20)$$

де ми зберегли всі члени до першого порядку малості включно. Позначивши

$$\int \bar{\psi}_m \vec{D} \psi_n d\tau = \vec{P}_{mn},$$

маємо

$$\vec{P}_{mn} = \vec{D}_{mn} e^{i\omega_{mn} t} + \frac{1}{2} \vec{C}_{mn} e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} + \frac{1}{2} \vec{C}_{mn}^+ e^{i(\omega_{mn} - \omega)t}, \quad (19.21)$$

де

$$\vec{C}_{mn} = 2 \int \bar{\psi}_m^0 \vec{D} v_n^0 d\tau + 2 \int \bar{w}_m^0 \vec{D} \psi_n^0 d\tau, \quad (19.22)$$

$$\vec{C}_{mn}^+ = 2 \int \bar{\psi}_m^0 \vec{D} w_n^0 d\tau + 2 \int \bar{v}_m^0 \vec{D} \psi_n^0 d\tau,$$

або, після підстановки виразів для  $v_n^0$  та  $w_n^0$  (19.19),

$$\vec{C}_{mn} = \sum_k \frac{\omega_{km} (\vec{\mathcal{E}}_0 \vec{D}_{mk})}{\hbar \omega (\omega_{km} - \omega)} \vec{D}_{kn} - \sum_k \frac{\omega_{kn} (\vec{\mathcal{E}}_0 \vec{D}_{kn})}{\hbar \omega (\omega_{kn} + \omega)} \vec{D}_{mk}, \quad (19.23)$$

причому  $\vec{C}_{mn}^+ = \vec{C}_{nm}$ .

Розглянемо спочатку діагональні елементи  $\vec{P}_{nn}$  для того, щоб виділити когерентне розсіяння:

$$\vec{P}_{nn} = \vec{D}_{nn} + \frac{1}{2} \vec{C}_{nn} e^{i\omega t} + \frac{1}{2} \vec{C}_{nn}^+ e^{-i\omega t}. \quad (19.24)$$

Перший доданок у правій частині  $\vec{D}_{nn}$  не залежить від часу і репрезентує середній дипольний момент системи в стані  $\psi_n^0$ . Цей член не відіграє ролі у розсіянні. Індукований полем момент

$$\vec{P}'_{nn} = \vec{P}_{nn} - \vec{D}_{nn} = \text{Re} \left\{ \vec{C}_{nn} e^{i\omega t} \right\} \quad (19.25)$$

коливається з частотою падаючого світла і є аналогом індукованого моменту класичної теорії. Цей член описує когерентне розсіяння — дисперсію.

Компоненти вектора  $\vec{P}'_{nn}$  легко записати у вигляді лінійних форм від компонент діючого поля:

$$(\vec{P}'_{nn})_l = \text{Re} \left\{ \sum_j (\beta_{lj})_n \mathcal{E}_{oj} e^{i\omega t} \right\}, \quad (19.26)$$

де

$$(\beta_{ij})_n = \sum_k \frac{\omega_{kn}}{\omega} \left\{ \frac{(\vec{D}_{nk})_j (\vec{D}_{kn})_i}{h(\omega_{kn} - \omega)} - \frac{(\vec{D}_{kn})_j (\vec{D}_{nk})_i}{h(\omega_{kn} + \omega)} \right\}. \quad (19.27)$$

Сукупність величин  $(\beta_{ij})_n$  визначає тензор поляризованості атомної системи в даному стані  $(n)$  ( $(\beta_{ij})_n = (\beta_{ji})_n$ ).

Оскільки в загальному випадку  $(\beta_{ik})_n$  є числа комплексні, фаза та напрям індукованого моменту не збігаються з фазою та напрямом світлового поля  $\vec{\mathcal{E}}$ . Якщо  $\beta_{ik}$  дійсні, то фази співпадають і можна писати

$$(\vec{P}'_{nn})_l = \sum_{k=1}^3 (\beta_{lk})_n \mathcal{E}_k, \quad (19.28)$$

де  $\vec{\mathcal{E}}$  — дійсний вектор електричного поля.

Розглянемо частинний випадок

$$(\beta_{ik})_n = \beta_n \delta_{ik},$$

коли і фази і напрям співпадають. Враховуючи, що при цьому

$$|(\vec{D}_{nk})_x|^2 = |(\vec{D}_{nk})_y|^2 = |(\vec{D}_{nk})_z|^2 = \frac{1}{3} |\vec{D}_{nk}|^2,$$

з (19.27) легко одержуємо

$$\beta_n = (\beta_{ii})_n = \frac{2}{3h} \sum_k \frac{\omega_{kn} |\vec{D}_{kn}|^2}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}. \quad (19.29)$$

#### Класична теорія дисперсії та сила осцилятора

Ряд успіхів класичної теорії дисперсії був зв'язаний з моделлю атомної системи як системи, в якій електрони зв'язані квазіпружною силою з деяким центром, тобто розглядались як сукупність гармонічних осциляторів з власними частотами  $\omega_k$ , які під впливом зовнішнього періодичного поля світлової хвилі виконують вимушені коливання.

Теорія, побудована на цих уявленнях, приводить, як відомо, до формули для поляризованості атомної системи такого вигляду:

$$\beta = \frac{e^2}{m} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad (19.30)$$

де  $\omega_k$  — власна частота  $k$ -го осцилятора, а величини  $f_k$  мають зміст кількостей осциляторів відповідного типу.

Порівняння з досвідом показало, що класична формула якісно вірно передає залежність  $\beta$  від частоти світлової хвилі  $\omega$ , але для кількісно задовільних результатів виявилось необхідним розглядати для «сили осцилятора»  $f_k$  значення, менші від одиниці, а в деяких випадках і  $f_k < 0$ , що знаходиться у суперечності зі змістом числа  $f_k$ , який в них вкладає класична теорія.

При взаємодії світла з речовиною, завдяки високій частоті падаючого випромінювання, в поляризації бере участь лише складова «електронного зміщення», тобто має місце відоме співвідношення теорії Максвелла між діелектричною проникливістю  $\epsilon$  та показником заломлення  $n$ :  $\epsilon = \sqrt{n}$ . В цьому випадку вектор поляризації речовини дорівнює

$$\vec{P} = \nu \beta \vec{\mathcal{E}}_{\text{эф}},$$

де  $\nu = \frac{N}{V}$  — густина частинок, а  $\vec{\mathcal{E}}_{\text{эф}}$  — поле, що діє на окрему молекулу (тобто те поле, яке ми розглядали і позначали  $\vec{\mathcal{E}}$ ).

З рівнянь електродинаміки ізотропного середовища:  $\vec{D} = \vec{\mathcal{E}} + 4\pi\vec{P}$ ,  $\vec{D} = \epsilon\vec{\mathcal{E}}$  маємо

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{\mathcal{E}},$$

де  $\vec{\mathcal{E}}$  — середнє макроскопічне поле в діелектрику. Обмежуючись розглядом газів, ми можемо застосувати формулу Лорентца для зв'язку  $\vec{\mathcal{E}}_{\text{эф}}$  та  $\vec{\mathcal{E}}$ :

$$\vec{\mathcal{E}}_{\text{эф}} = \vec{\mathcal{E}} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}$$

і тоді легко одержуємо з наведеної сукупності співвідношень відому формулу Лорентца — Лоренца (або Клаузіуса — Мосотті):

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \nu \beta.$$

Для газів невеликої густини можна наближено покласти в знаменнику лівої частини  $\epsilon + 2 \cong 3$  і, оскільки при високих частотах світлового поля  $\epsilon = \sqrt{n}$ , одержимо

$$n^2 - 1 = 4\pi\nu\beta.$$

Отже, класична дисперсійна формула має вигляд

$$n^2(\omega) = 1 + \frac{4\pi\nu e^2}{m} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2}. \quad (19.31)$$

Відповідна квантовомеханічна формула записується з допомогою (19.29) так:

$$n^2(\omega) = 1 + \frac{4\pi\nu e^2}{m} \sum_k \frac{f_{kl}}{\omega_{kl}^2 - \omega^2},$$

де квантовомеханічна сила осцилятора  $f_{kl}$  визначається виразом

$$f_{kl} = \frac{2}{3e^2 h} |\vec{D}_{kl}|^2 \omega_{kl}. \quad (19.32)$$

Сили осциляторів  $f_{kl}$  можна обчислити, якщо відомі хвильові функції



стаціонарних станів незбуреної атомної системи. На відміну від класичних  $f_k$  для квантових сил осциляторів з обчислення одержуються, у згоді з досвідом, величини менші за одиницю і їх знак регулюється знаком  $\omega_{kn}$ <sup>1</sup>. Ці загальні результати, які в прямий спосіб одержуються в квантовій механіці і описують повністю як додатну дисперсію ( $f_{kn} > 0$ ), так і від'ємну ( $f_{kn} < 0$ ), не могли бути одержані в класичній моделі і в старій квантовій теорії (Крамерс, Ладенбург, Гейзенберг)<sup>2</sup> вимагали в кожному разі спеціальних припущень.

#### Комбінаційне розсіяння

Тепер розглянемо недиагональні елементи матриці електричного моменту (19.21):

$$\vec{P}_{mn} = \vec{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t} + \frac{1}{2} \vec{C}_{mn} e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} + \frac{1}{2} \vec{C}_{mn}^+ e^{i(\omega_{mn} - \omega)t}, \quad (19.33)$$

спираючись на принцип відповідності. Перший член визначає собою вже відоме нам випромінювання або вбирання світла при переході з одного незбуреного стану  $E_m$  до іншого з енергією  $E_n$  ( $E_m \leftrightarrow E_n$ ). Два останні члени описують випромінювання з комбінованими частотами, тобто так зване комбінаційне розсіяння. За принципом відповідності, інтенсивність розсіяного світла ми можемо визначити як інтенсивність випромінювання відповідного осцилятора:

$$J_+ = (\omega_{mn} + \omega)^4 \frac{|\vec{C}_{mn}|^2}{3c^3}, \quad (19.34)$$

$$J_- = (\omega_{mn} - \omega)^4 \frac{|\vec{C}_{mn}^+|^2}{3c^3}.$$

За існуючою термінологією, діагональні матричні елементи електричного моменту називають моментами станів, а недиагональні — моментами переходів. Ми бачимо, що у незбуреній атомній системі моменти станів не залежать від часу і лише моменти переходів дають випромінювання.

У збуреній системі випромінювання зв'язане як з моментами станів, так і з моментами переходів. Моменти станів в цьому разі визначають випромінювання з частотою, рівною частоті падаючого світла (моменти  $\vec{P}_{nn}$ ), тобто когерентне або релеевське розсіяння. Моменти переходів у збуреній системі, крім частини, яка відповідає звичайному випромінюванню з борівською частотою  $\omega_{mn}$ , містять члени, які описують випромінювання зі зміненими частотами  $\omega_{mn} + \omega$ ,  $\omega_{mn} - \omega$  і визначають комбінаційне розсіяння. Це розсіяння некогерентне, бо завдяки різним частотам падаючого та розсіяного випромінювання між ними не існує фазових співвідношень.

Можливість такого некогерентного розсіяння була теоретично встановлена ще до квантової механіки у 1923 р. Смекалем<sup>3</sup> на основі загальних уявлень про квантові властивості атомних систем та світлові кванти.

<sup>1</sup> Експериментально від'ємна дисперсія відкрита Ладенбургом (R. Ladenburg, Zs. f. Phys. 65, 167, 189 (1930)).

<sup>2</sup> R. Ladenburg, Zs. f. Phys. 4, 451 (1921); H. A. Kramers, Nature, Zond., 113, 673 (1924); H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Zs. f. Phys. 31, 681 (1925).

<sup>3</sup> A. Smekal, Naturwiss. 11, 873 (1923).

Розглянемо зіткнення кванта  $h\omega$  з атомом, який перебуває в нормальному стаціонарному стані  $E_n$ . При цьому частина енергії кванта, може іти на збудження атома зі стану  $E_n$  до стану  $E_m$  ( $E_m > E_n$ ), і розсіяний квант буде мати енергію

$$h\omega' = h\omega - (E_m - E_n) \quad (19.35)$$

і частоту

$$\omega' = \omega - \omega_{mn} \quad (\omega > \omega_{mn} > 0).$$

Якщо ж атом є у збудженому стані  $E_m$ , то поле випромінювання може одержати енергію від атома, який переходить при цьому до нижчого стану  $E_n$ , тобто в цьому разі баланс енергії дає

$$h\omega = h\omega' + (E_m - E_n), \quad (19.36)$$

$$\omega' = \omega + \omega_{mn}, \quad \omega_{mn} > 0.$$

Відповідні процеси графічно зображені за Смекалем на рис. 19 і 20.

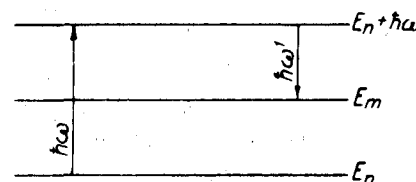


Рис. 19.

$$\omega' = \omega - \omega_{mn}$$

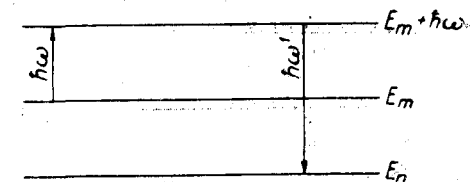


Рис. 20.

$$\omega' = \omega + \omega_{mn}$$

На першому рисунку зображений процес, який веде до виникнення червоної компоненти, а на другому — до фіолетової компоненти розсіяння (стоксові та антистоксові). Для оцінки абсолютних інтенсивностей треба, відповідно, помножити  $J_+$  та  $J_-$  на  $N_m$  та  $N_n$ . Процес, що веде до антистоксової компоненти, буде завжди слабший, бо він пропорційний до кількості збуджених атомних систем  $N_m$ .

Кількісно дослідити питання про інтенсивність комбінаційного розсіяння можна в зв'язку з відповідними правилами відбору. Матричні елементи  $\vec{C}_{mn}$  містять добутки матричних елементів дипольного моменту, вирахованих на незбурених функціях, і тому існує певна залежність між інтенсивністю спонтанних переходів та інтенсивностями при комбінаційному розсіянні. В зв'язку з цим зсув частот у комбінаційному розсіянні, тобто частоти  $\omega_{mn}$ , не є, взагалі кажучи, борівськими частотами спонтанного дипольного випромінювання. Легше всього проілюструвати це на прикладі гармонічного осцилятора. Правила відбору для дипольного випромінювання гармонічного осцилятора дозволяють спонтанні переходи лише зі зміною квантового числа на одиницю; отже, вирази типу

$$(\vec{D}_{mk})_i (\vec{D}_{kn})_i,$$

що входять у  $\vec{C}_{mn}$ , відмінні від нуля, коли

$$k = \begin{cases} m+1 \\ m-1 \end{cases} \quad \text{і} \quad n = \begin{cases} m+2 \\ m \\ m-2 \end{cases} \quad (19.37)$$

але в цьому разі  $\vec{D}_{mn}$ , який визначає звичайне дипольне випромінювання, обертається в нуль. Отже, якщо частота  $\omega_{mn}$  дозволена як частота лінії випромінювання або вбирання, то вона заборонена як частота зсуву у комбінаційному розсіянні, і навпаки.

Якщо ж правила відбору не є такими жорсткими, як це, наприклад, має місце для ангармонічного осцилятора, і дозволеними є також спонтанні переходи зі зміною квантового числа на  $\pm 2$ , хоч і з меншою імовірністю, то категоричність сформульованого взаємовиключення зникає. Вплив правил відбору залишається в тому, що встановлюється певна відповідність між інтенсивностями: сильні лінії вбирання відповідають слабким лініям комбінаційного розсіяння, і навпаки.

Загальне правило для можливості існування комбінаційного розсіяння можна сформулювати так: повинні існувати один або декілька рівнів  $k$ , які можуть комбінувати з рівнями  $m$  та  $n$ .

Не заглиблюючись далі в теорію комбінаційного розсіяння, зауважимо таке. В нашому розгляді, на підставі принципу відповідності, факт, що розсіюються лише додатні частоти  $\omega_{mn} > 0$ , не впливає автоматично, а є наслідком детального аналізу за допомогою закону збереження енергії (див. (19.35) та (19.36)).

У послідовній квантовій теорії взаємодії атомних систем з квантованим полем випромінювання цей факт і ряд інших важливих особливостей знаходять своє внутрішнє пояснення. Розгляд дисперсії та комбінаційного розсіяння в цій теорії побудований на представленні процесу розсіяння як сукупності двох одночасних процесів: вбирання первісного кванта з імпульсом  $\hbar k$  та випромінювання вторинного кванта з імпульсом  $\hbar k'$ . При цьому, якщо атомна система залишається у початковому стані, ми одержуємо когерентне розсіяння, а коли вона переходить у деякий інший стан, одержуємо комбінаційне розсіяння.

Докладний розгляд відповідних питань можна знайти в книзі Плачека<sup>1</sup>.

Застосований нами метод збурень не дозволяє розглянути так зване резонансне розсіяння. Умова  $|\omega_{mn}| \neq \omega$  має фактично той зміст, що ми повинні обмежитись розглядом частот падаючого випромінювання, далеких від області вбирання. Причина такого обмеження теорії полягає в тому, що ми розглядали збуджені стани як стаціонарні стани,

залежність яких від часу визначається множителем  $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$ . В дійсності ці стани є лише квазістаціонарними, бо завдяки взаємодії з електромагнітним полем завжди існує скінченна імовірність переходу атомної системи в основний стан. Квазістаціонарні стани даного типу можна формально описати, якщо власне значення енергії  $E_n$  у часовому множителі заступити комплексним числом, так що

$$\psi_n \sim e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n - \frac{\hbar}{2} i \Gamma_n) t}, \text{ де } \Gamma_n > 0. \quad (19.38)$$

Імовірність знаходження атомної системи у збудженому стані  $|\psi_n|^2$  згасає за законом  $\exp(-\Gamma_n t)$ , з якого визначається фізичний зміст величини  $\Gamma_n$ . Ця величина повинна дорівнювати імовірності випромінювання, або величині, оберненій до часу життя  $\tau_n$  атомної системи у збудженому стані.

Одержані нами формули можна застосувати до випадку частоти  $\omega$ ,

<sup>1</sup> Г. Плачек, Релеевское рассеяние и Раман-эффект, Харьков, ДНТВУ (1934).

близької до резонансної, відкинувши всі члени, крім того, який відповідає резонансу, та замінивши в цьому члені  $E_n$  на  $E_n - \frac{i\hbar}{2} \Gamma_n$ .

Експериментальне відкриття комбінаційного розсіяння належить Раману та Кришнану<sup>1</sup> в рідинах та газах і Мандельштаму та Ландсбергу<sup>2</sup> на кристалах. Індійські та радянські вчені, незалежно одні від одних та незалежно від передбачень Смекаля, відкрили цей ефект на різних об'єктах. У дослідах Рамана та Кришнана  $\omega_{mn}$  виступали як частоти власних коливань молекул, а у дослідах Мандельштама та Ландсберга це були частоти коливань кристалічної ґратки кристала. При тепловому збудженні у стані статистичної рівноваги кількість збуджених коливних станів зростає з температурою

$$N_m \sim \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{mn}}{kT} - 1}}$$

і інтенсивність антистоксових компонент також повинна зростати з температурою. Висновки теорії в різних своїх частинах добре узгоджуються з досвідом. Як відомо, власні коливання молекул визначаються їх структурою; тому дослідження спектра власних частот  $\omega_{mn}$  є засобом дослідження молекулярної структури. Аналогічний зв'язок характерний і для кристалів. Частоти власних коливань молекул лежать в інфрачервоній частині спектра, і безпосереднє їх спостереження утруднене. Метод комбінаційного розсіяння відображає ці коливання на шкалу видимих частот (з урахуванням особливостей, зв'язаних з правилами відбору, обговореними вище), і все це обумовлює велике значення комбінаційного спектрального аналізу як галузі спектроскопії.

<sup>1</sup> C. V. Raman a. K. S. Krishnan, Nature, Lond., 121, 501, 711 (1928); C. V. Raman, ibid. 121, 619 (1928).

<sup>2</sup> G. Landsberg u. L. Mandelstam, Naturwiss., 16, 557, 772 (1928).

Розділ VII

КВАЗІКЛАСИЧНЕ НАБЛИЖЕННЯ

§ 20. Хвильове рівняння квантової механіки та класичне рівняння Гамільтона — Якобі

При побудові квантової механіки виникає важлива задача вияснення співвідношення між квантовомеханічною проблемою власних значень та класичною фізикою, а якщо мова йде про власні значення енергії, то також і про співвідношення між квантовою механікою та теорією Бора.

Щоб прослідкувати ці зв'язки, розглянемо хвильове рівняння квантової механіки та відоме класичне рівняння Гамільтона — Якобі. Останнє, для випадку руху одної частинки в полі з силовою функцією  $U(\vec{r}, t)$ , має вигляд

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial S}{\partial x_i} \right)^2 + U(x_1, x_2, x_3, t), \quad (20.1)$$

або

$$\frac{\partial S}{\partial t} = H \left( \frac{\partial S}{\partial x}, \frac{\partial S}{\partial y}, \frac{\partial S}{\partial z}, x, y, z, t \right), \quad (20.2)$$

де  $S$  — функція дії, визначена так, що  $\vec{p} = -\text{grad } S$ , а  $H$  — функція Гамільтона. Коли функція Гамільтона не залежить явно від часу, то вона дорівнює енергії, отже тоді  $\frac{\partial S}{\partial t} = E$ , звідки

$$S = Et - S_0(x, y, z). \quad (20.3)$$

Ортогональні траєкторії до поверхонь  $S = \text{const}$  є траєкторіями руху континууму екземплярів частинки. Для зображення руху одної частинки, тобто для виділення певної траєкторії зі всієї сукупності їх, треба лише подати конкретні початкові умови — початкове положення та імпульс частинки.

При розгляді руху континууму екземплярів частинки (що відповідають різним  $x_0, y_0, z_0$ ) має місце рівняння неперервності

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0, \quad (20.4)$$

де  $\rho$  — густина континууму, а  $\vec{v}$  — швидкість частинки. Оскільки, за визначенням,

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} = -\frac{1}{m} \vec{\nabla} S,$$

то це рівняння переписується у такому вигляді:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{m} (\vec{\nabla} \rho \vec{\nabla} S + \rho \Delta S). \quad (20.5)$$

Після цього нагадування розглянемо хвильове рівняння

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi, \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}, t) \quad (20.6)$$

і зробимо в ньому формальну підстановку

$$\psi = e^{-\frac{i}{\hbar} S}, \quad (20.7)$$

де  $S$  — шукана функція. Виконуючи відповідні операції, одержимо з (20.6)

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left\{ \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 \right\} + U(x, y, z, t) + \frac{i\hbar}{2m} \Delta S. \quad (20.8)$$

Маючи на увазі квазікласичний випадок, застосуємо запропонований незалежно Бріллюеном та Вентцелем розклад шуканої функції  $S$  за степенями  $\hbar$ <sup>1</sup>. Фізичне обґрунтування цього розкладу впливає вже з того, що при  $\hbar \rightarrow 0$  квантовомеханічний розгляд переходить у класичний. У строгому розумінні розклад такого типу не є збіжним і не може репрезентувати точного розв'язку задачі<sup>2</sup> (асимптотичний розклад), але перші наближення, здобуті в такий спосіб, можуть давати добру апроксимацію розв'язку при певних умовах. Отже, запишемо

$$S = S^{(0)} + (i\hbar) S^{(1)} + (i\hbar)^2 S^{(2)} + \dots \quad (20.9)$$

Підстановка розкладу у (20.8) приводить до системи рівнянь, кожне з яких відповідає певному порядку відносно степеня  $\hbar$ :

$$\frac{\partial S^{(0)}}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left\{ \left( \frac{\partial S^{(0)}}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial S^{(0)}}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial S^{(0)}}{\partial z} \right)^2 \right\} + U(x, y, z, t), \quad (20.10)$$

$$\frac{\partial S^{(1)}}{\partial t} = \frac{1}{2m} \{ 2 \vec{\nabla} S^{(0)} \vec{\nabla} S^{(1)} + \Delta S^{(0)} \}, \quad (20.11)$$

Перше рівняння співпадає з рівнянням Гамільтона — Якобі, а друге має зміст рівняння неперервності. Останнє легко перевірити. Густина імовірності знаходження частинки в оточенні точки  $x, y, z$  є

$$\rho = |\psi|^2 = \exp(2S^{(1)} + \dots).$$

Отже,

$$\vec{\nabla} \rho = 2 \vec{\nabla} S^{(1)} e^{2S^{(1)}}$$

в прийнятому наближенні. З другого боку,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 2 \frac{\partial S^{(1)}}{\partial t} e^{2S^{(1)}}.$$

Помноживши (20.11) на  $2e^{2S^{(1)}}$ , взявши до уваги знайдені ви-

<sup>1</sup> L. Brillouin, C. R., 183, 24 (1926); I. de Phys., 7, 353 (1926); G. Wentzel, Zs. f. Phys., 38, 518 (1926).

<sup>2</sup> G. O. Birkhoff, Bull. Am. Math. Soc., 39, 696 (1933); R. E. Langer, ibid., 40, 545 (1934).

рази, і те, що в цьому наближенні  $\vec{\nabla} S = \vec{\nabla} S^{(0)}$ , ми одержимо рівняння (20.5).

Критерієм придатності наближення буде умова малості відкинутого в нульовому наближенні члена  $\frac{i\hbar}{2m} \Delta S^{(0)}$  у порівнянні зі збереженими:

$$|\vec{\nabla} S^{(0)}|^2 \gg |ih \Delta S^{(0)}|, \quad (20.12)$$

або

$$p^2 \gg \hbar |\operatorname{div} \vec{p}|. \quad (20.13)$$

У одновимірному випадку, якщо ввести довжину хвилі де Бройля частинки

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

наш критерій запишеться у такому вигляді:

$$\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1. \quad (20.14)$$

Отже, довжина хвилі де Бройля повинна бути повільно змінною функцією координат. В цьому випадку хвильова функція  $\psi(x)$  може бути наближено визначена через класичну функцію дії  $S^{(0)}$  та класичну густину  $p^{(0)}$ .

Оскільки відносно функції  $S$  не було зроблено обмежуючих припущень, ми можемо розглядати і комплексні  $S^{(i)}$ , що дозволяє застосовувати наше наближення і в класично не досяжних областях, де  $S^{(0)}$  уявне.

#### Метод Вентцеля — Крамерса — Бріллюена (ВКБ)<sup>1</sup>

Будемо розглядати рівняння Шредингера для одної частинки у одновимірному випадку:

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

Підстановка (20.7) приводить нас до рівняння

$$\frac{1}{2m} \left( \frac{dS}{dx} \right)^2 + \frac{i\hbar}{2m} \frac{d^2S}{dx^2} = E - U(x), \quad (20.15)$$

а розклад (20.9) дає у нульовому наближенні

$$\frac{1}{2m} \left( \frac{dS^{(0)}}{dx} \right)^2 = E - U(x), \quad (20.16)$$

звідки одержуємо

$$S^{(0)} = \pm \int \sqrt{2m(E - U(x))} dx = \pm \int p(x, E) dx, \quad (20.17)$$

де  $p(x, E)$  — класичний імпульс частинки. Критерій придатності наближення (20.13) або (20.14) має у нашому випадку вигляд

$$\frac{\hbar}{p^2} \left| \frac{dp}{dx} \right| \ll 1$$

або

<sup>1</sup> L. Brillouin, C. R., 183, 24 (1926); J. de Phys., 7, 353 (1926); G. Wentzel, Zs. f. Phys., 38, 518 (1926); H. A. Kramers, Zs. f. Phys., 39, 828 (1926); H. Jeffreys, Proc. London Math. Soc. (2) 23, 428 (1923).

$$\frac{\hbar}{p^2} \left| \frac{d}{dx} (\sqrt{2m(E - U)}) \right| = \frac{\hbar m}{p^3} \left| \frac{dU}{dx} \right| \ll 1. \quad (20.18)$$

Ця нерівність вказує на те, що квазікласичне наближення вимагає певних властивостей потенціальної енергії та накладає умови на величину імпульсу. А саме, поблизу точок повороту, де  $E = U(x)$  і  $p = 0$ , критерій (20.18) порушується.

Збираючи далі члени, що містять  $\hbar$  у першому ступені, знаходимо у наступному — першому наближенні рівняння

$$\frac{dS^{(0)}}{dx} \cdot \frac{dS^{(1)}}{dx} + \frac{1}{2} \frac{d^2S^{(0)}}{dx^2} = 0,$$

звідки

$$\frac{dS^{(1)}}{dx} = - \left( \frac{d^2S^{(0)}}{dx^2} \right) / 2 \frac{dS^{(0)}}{dx} = - \frac{1}{2p} \frac{dp}{dx}.$$

Інтегрування дає

$$S^{(1)} = - \frac{1}{2} \ln p(x). \quad (20.19)$$

Інтеграл у виразі для  $S^{(0)}$  треба уявити собі як інтеграл з однією змінною межею в той час, коли друга межа є координатою відповідної точки повороту, оскільки розв'язки розглядаються у областях зліва і справа від точки повороту, де  $p$  обертається в нуль; у зв'язку з цим у формулі (20.19) відкинута стала інтегрування.

У зв'язку з наведеними вище міркуваннями про збіжність розкладу за степенями  $\hbar$  ми обмежимося врахуванням обчислених двох наближень.

Отже, хвильова функція у квазікласичному наближенні може бути записана так:

$$\psi(x) = p^{-1/2} (c_1 e^{\frac{i}{\hbar} \int p dx} + c_2 e^{-\frac{i}{\hbar} \int p dx}). \quad (20.20)$$

#### Граничні умови Крамерса — Джефріса (формули зв'язку)

Для побудови справжнього розв'язку в квазікласичному наближенні нам треба тепер визначити коефіцієнти лінійної комбінації (20.20). Нехай  $x = x_1$  є точкою повороту. Припустимо, що при всіх  $x < x_1$  маємо  $U(x) > E$ . Як ми знаємо, для одновимірного руху, фінітного хоча б з одного боку, стани є не виродженими, а хвильова функція невиродженого стану повинна бути дійсною. Якщо  $\gamma$  — довільне дійсне число, то вибір

$$c_1 = \frac{c}{2} e^{i\gamma}, \quad c_2 = \frac{c}{2} e^{-i\gamma}$$

приводить до розв'язку:

$$\psi(x) = cp^{-1/2} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx + \gamma \right), \quad (20.21)$$

який описує дійсну стоячу хвилю. Параметр  $\gamma$  ми визначимо із спеціальної умови, щоб поблизу  $x_1$ , де наше наближення перестає бути чинним, функція (20.21) переходила в точний розв'язок рівняння Шредингера, який обертається в нуль при  $x \rightarrow -\infty$ .

Розглянемо область поблизу точки повороту та розкладемо потен-

ціальну енергію частинки в цій області за степенями  $x - x_1$ , обмежившись лінійною апроксимацією<sup>1</sup>:

$$U(x) = E - k(x - x_1). \quad (20.22)$$

Якщо апроксимація (20.22) є застосовною в області, де квазікласичне наближення не дійсне, то точний розв'язок рівняння Шредінгера з апроксимованим потенціальним членом може бути використаний для співставлення з квазікласичним для задоволення граничної умови. Рівняння Шредінгера при лінійній апроксимації (20.22) має вигляд

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} k \xi \psi = 0, \quad \xi = x - x_1,$$

або

$$\frac{d^2\psi}{d\eta^2} + \eta \psi = 0,$$

$$\text{де } \eta = \xi \left( \frac{2mk}{\hbar^2} \right)^{1/3}.$$

Скінченний при всіх  $x$  розв'язок цього рівняння є

$$\psi(\eta) = C \Phi(-\eta), \quad (20.23)$$

де

$$\Phi(\eta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \cos\left(\frac{z^3}{3} + z\eta\right) dz$$

так звана функція Ейрі, а  $C$  — нормувальна стала. Для  $\psi(\eta)$  одержуються асимптотичні вирази:

$$\psi(\eta) \approx \frac{C}{2|\eta|^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}|\eta|^{3/2}} \quad (20.24)$$

для великих за абсолютною величиною від'ємних  $\eta$ , та

$$\psi(\eta) = \frac{C}{\eta^{1/4}} \cos\left(\frac{2}{3}\eta^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right) \quad (20.25)$$

для великих додатних  $\eta$ .

Якщо рух квазікласичний майже у всій області, то завжди існують такі  $\xi$ , для яких є вірними лінійна апроксимація (20.22) і, одночасно, щойно наведені асимптотичні представлення.

Повертаючись до змінної  $\xi$  та помітивши, що

$$\int_{x_1}^x p dx = \int_0^{\xi} p d\xi = \frac{2}{3} \sqrt{2mk} \xi^{3/2}, \quad \text{бо } p = \sqrt{2m(E-U)} = \sqrt{2mk} \xi^{1/2},$$

одержуємо

$$\psi(x) = Cp^{-1/2} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx - \frac{\pi}{4}\right). \quad (20.26)$$

Порівнюючи цю функцію з функцією квазікласичного наближення, ми бачимо, що вони співпадають при  $\gamma = -\frac{\pi}{4}$ . Отже, (20.26) визначає

<sup>1</sup> Строгий розгляд цієї проблеми був найбільш повно поданий Кімблом (E. S. Kibble, Phys. Rev., 48, 549 (1935)).

функцію квазікласичного наближення в області, де  $U(x) < E$  (в нашому випадку з правого боку від точки повороту)<sup>1</sup>.

В області, де  $U(x) > E$ ,  $p(x)$  чисто уявна величина і замість (20.20) ми матимемо

$$\psi(x) = |p|^{-1/2} (C_1 e^{-\frac{1}{\hbar} \int |p| dx} + C_2 e^{\frac{1}{\hbar} \int |p| dx}). \quad (20.27)$$

Забезпечуючи правильну поведінку на безмежності, ми відкидаємо зростаючий член і при  $x < x_1$  маємо дійсну функцію

$$\psi(x) = C' |p|^{-1/2} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x |p| dx}$$

Константа  $C'$  визначається шляхом зв'язування знайденого виразу з асимптотичним представленням точного розв'язку (20.24), що дає  $C' = C/2$ . Отже, в області  $x < x_1$  квазікласична функція є

$$\psi(x) = \frac{C}{2} |p|^{-1/2} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x |p| dx}. \quad (20.28)$$

Особливий випадок граничних умов буде тоді, коли область, де  $U(x) < E$ , обмежена нескінченно високою потенціальною стінкою. В цьому випадку при  $x = x_1$  хвильова функція повинна обернутись в нуль. Цій умові можна задовольнити, обравши фазу квазікласичної функції  $\gamma$  рівною нулю.

Розглянуте квазікласичне наближення повинно дати нам можливість встановити зв'язок між рівнянням Шредінгера та правилами квантування старої квантової теорії Бора — Зоммерфельда.

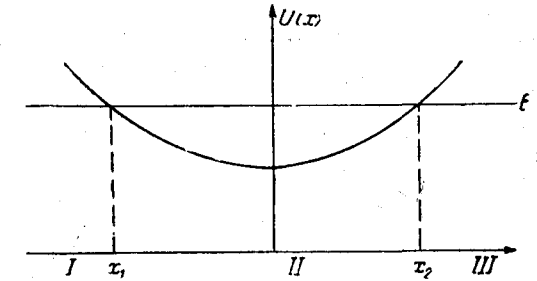


Рис. 21.

#### Правила квантування

Розглянемо рух частинки в області, обмеженій двома точками повороту  $x_1$  та  $x_2$ , між якими  $U(x) < E$ , і будемо вважати, що зовні цієї області всюди  $U(x) > E$  (рис. 21).

При цих умовах, як відомо, енергетичний спектр буде дискретним. Граничні умови для точки  $x_1$  визначають функцію в області II у формі

$$Cp^{-1/2} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx - \frac{\pi}{4}\right), \quad (20.29)$$

в той час, коли умови в точці  $x_2$  приводять для тої ж області II до функції

<sup>1</sup> Неоднозначність у виборі  $\gamma$ , тобто можливість покласти  $\gamma = -\frac{\pi}{4} + n\pi$ , де  $n$  — довільне ціле число, не має фізичного значення.

$$C' p^{-1/2} \cos\left(\frac{1}{h} \int_x^{x_2} p dx - \frac{\pi}{4}\right). \quad (20.30)$$

Для того щоб ці функції співпадали у всій області II, повинні здійснюватись певні додаткові умови.

Перепишемо (20.30) так:

$$C' p^{-1/2} \cos\left(\frac{1}{h} \int_{x_1}^x p dx - \frac{\pi}{4} - \varphi\right), \quad \varphi = \frac{1}{h} \int_{x_1}^{x_2} p dx - \frac{\pi}{2}. \quad (20.31)$$

Тоді умова співпадання обох функцій, зважаючи на те, що інтеграл  $\int_{x_1}^{x_2} p dx > 0$ , полягає в тому, що  $\varphi$  повинно бути рівним нулю або цілому кратному  $\pi$ , або

$$2 \int_{x_1}^{x_2} p dx = \oint p dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) 2\pi h, \quad (20.32)$$

де інтеграл у лівому боці означає інтеграл, взятий по повному періоду класичного руху. Формула (20.32) виражає одне з правил квантування Бора — Зоммерфельда з половинним квантовим числом<sup>1</sup>.

З виразу квазікласичної функції (20.30) та умови (20.32) видно, що фаза її змінюється в інтервалі зміни  $x(x_1, x_2)$  від  $-\frac{\pi}{4}$  до  $\frac{\pi}{4} + n\pi$ , тобто косинус обертається в нуль  $n$  разів.

Таким чином,  $n$  є числом вузлів квазікласичної хвильової функції в області  $x_1 \leq x \leq x_2$  і може нумерувати стаціонарні стани. Далі, оскільки віддалі між сусідніми вузлами за порядком величини співпадає з де-Бройлівською довжиною хвилі, то при великих  $n$  ця довжина  $\lambda$  мала у порівнянні з розмірами області руху, що саме і відповідає квазікласичному наближенню.

Співвідношення між квантовомеханічною проблемою власних значень енергії та класичною механікою нещодавно аналізувалося в роботі Феньєша. В проблемі власних значень енергії співставлення імпульсу величині класичного типу  $\vec{\nabla}S$  формально веде до тих самих наслідків, що і введення оператора імпульсу  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  при квантовомеханічному способі усереднення, чого може не бути в інших проблемах<sup>2</sup>.

Зауважимо, нарешті, що квазікласичне наближення може іноді давати достатнє наближення не тільки для високих  $n$ , але й для більш низьких  $n$ . Це, очевидно, має місце тоді, коли точна залежність  $E(n)$  мало змінюється із зростанням  $n$ .

<sup>1</sup> Дещо краще наближення може бути одержане при врахуванні дальших декількох членів асимптотичного ряду (20.9). Тоді для визначення рівнів одержується правило квантування, відмінне від (20.32) (I. L. Dunham, Phys. Rev., 41, 713, 721 (1932)).

<sup>2</sup> I. Fényes, Acta phys. Acad. scient. Hung. 4, 133 (1954); 9, 245 (1959).

## § 21. Проходження крізь бар'єр у квазікласичному наближенні<sup>1</sup>

Розглянемо випадок потенціального бар'єра довільної форми, але відповідного до умов квазікласичного наближення (повільна зміна  $U(x)$ ).

Оскільки ми маємо в даному випадку необмежений рух у двох напрямках (рис. 22), стани є двократно вироджені і функції не обов'язково дійсні.

Нехай функція у області III має вигляд біжучої хвилі ( $U < E$ ):

$$\psi(x) = C p^{-1/2} e^{i \int_{x_2}^x p dx - \frac{i\pi}{4}}. \quad (21.1)$$

Візьмемо хвильову функцію цього ж стану в області II ( $x < x_2$ ) у вигляді

$$\psi(x) = C' |p|^{-1/2} e^{\frac{1}{h} \left| \int_{x_2}^x p dx \right|}, \quad (21.2)$$

знехтувавши членом, що згасає із заглибленням у область II. Для визначення  $C'$  зауважимо таке. Між функціями

$$\psi(x) = \frac{p^{-1/2}}{2} \left\{ \exp\left[\frac{i}{h} \int_{x_2}^x p dx - \frac{i\pi}{4}\right] + \exp\left[-\frac{i}{h} \int_{x_2}^x p dx + \frac{i\pi}{4}\right] \right\}, \quad x > x_2, \quad (21.3)$$

$$\psi(x) = \frac{|p|^{-1/2}}{2} \exp\left\{-\frac{1}{h} \left| \int_{x_2}^x p dx \right|\right\}, \quad x < x_2, \quad (21.4)$$

що утворюють єдиний розв'язок, встановлено відповідність. З другого боку, відомо, що між двома різними точними розв'язками  $\psi_1$  та  $\psi_2$  одновимірного рівняння Шредінгера має місце співвідношення

$$\psi_1 \psi_2' - \psi_2 \psi_1' = \text{const}, \quad \left(\psi' = \frac{d\psi}{dx}\right). \quad (21.5)$$

Розуміючи під  $\psi_1$  розв'язок, визначений рівняннями (21.1), (21.2), а під  $\psi_2$  розв'язок, визначений виразами (21.3), (21.4), одержимо:

$$\psi_1 \psi_2' - \psi_2 \psi_1' = -\psi_2^2 \left(\frac{\psi_1}{\psi_2}\right)' = -\frac{C'}{h}$$

зліва від точки  $x = x_2$  та

$$\psi_1 \psi_2' - \psi_2 \psi_1' = \psi_1^2 \left(\frac{\psi_2}{\psi_1}\right)' = -\frac{iC}{h}$$

з правого боку від  $x = x_2$ .

Прирівнюючи обидва вирази, одержуємо  $C' = iC$ .

Таким чином, шукана квазікласична функція має вигляд

$$\psi(x) = iC |p|^{-1/2} \exp\left\{\frac{1}{h} \left| \int_{x_2}^x p dx \right|\right\}, \quad x < x_2,$$

<sup>1</sup> Виклад ряду питань цього розділу зроблено за схемою, поданою у книзі Л. Ландау, Е. Лифшица «Квантовая механика», ч. I, ГИТТЛ. М.—Л., 1948, гл. VII.

$$\psi(x) = Cp^{-1/2} \exp\left\{\frac{i}{h} \int_{x_2}^x p dx - \frac{i\pi}{4}\right\}, \quad x > x_2. \quad (21.6)$$

Розглянемо тепер рух частинки на бар'єр зліва. Оскільки в квазікласичному випадку імовірність проходження повинна бути малою (досить широкий бар'єр), то ми можемо наближено хвильову функцію в області I записати у вигляді, що відповідає майже непрозорій потенціальній стінці (скінченної висоти):

$$\psi(x) = \frac{2}{\sqrt{v}} \cos\left\{\frac{1}{h} \int_{x_1}^x p dx + \frac{\pi}{4}\right\}. \quad (21.7)$$

Тут замість  $p$  у першому множнику введено  $v = \frac{p}{m}$ , а нормувальний множник відповідає рівній одиниці густині потоку імовірності у падаючій хвилі, бо

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{\frac{i}{h} \int_{x_1}^x p dx + \frac{i\pi}{4}} + \frac{1}{\sqrt{v}} e^{-\frac{i}{h} \int_{x_1}^x p dx - \frac{i\pi}{4}}, \quad (21.8)$$

де перший член описує падаючу, а другий — відбиту хвилю в області I. З другого боку від точки повороту  $x = x_1$ , у області II, маємо функцію

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{|v|}} e^{-\frac{1}{h} \left| \int_{x_1}^x p dx \right|},$$

або

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{|v|}} e^{-\frac{1}{h} \left| \int_{x_1}^{x_2} p dx \right|} e^{\frac{1}{h} \left| \int_{x_2}^x p dx \right|}. \quad (21.9)$$

На підставі цього, використовуючи першу формулу (21.6), маємо

$$\frac{iC}{\sqrt{|v|}} e^{\frac{1}{h} \left| \int_{x_2}^x p dx \right|} = \frac{1}{\sqrt{|v|}} e^{-\frac{1}{h} \left| \int_{x_1}^{x_2} p dx \right|} e^{\frac{1}{h} \left| \int_{x_2}^x p dx \right|},$$

звідки

$$C = -e^{-\frac{1}{h} \left| \int_{x_1}^{x_2} p dx \right| + \frac{i\pi}{2}}, \quad (21.10)$$

і, за другою формулою (21.6), одержуємо функцію у області III

$$\psi(x) = -\frac{1}{\sqrt{v}} e^{-\frac{1}{h} \left| \int_{x_1}^{x_2} p dx \right|} e^{\frac{i}{h} \int_{x_2}^x p dx + \frac{i\pi}{4}}. \quad (21.11)$$

Обчислюючи за допомогою цієї функції густину потоку імовірності у області III, одержуємо

$$D = e^{-\frac{2}{h} \left| \int_{x_1}^{x_2} p dx \right|} \quad (21.12)$$

Цей вираз дає коефіцієнт проходження, оскільки густина потоку у падаючій хвилі прийнята за одиницю.

Коли потенціальна енергія з одного боку різко зростає, так що в області I квазікласичне наближення непридатне, треба в цій області знайти точну хвильову функцію і відповідно до неї визначити функцію в області II. Експоненціальний множник залишиться незмінним, але появиться відмінний від одиниці множник перед експонентою. Випадок такого типу ми розглядали раніше для прямокутного потенціального бар'єра.

#### Квазікласичне наближення для поля з центральною симетрією

Для частинки, що перебуває у центральносиметричному полі, хвильова функція, як відомо, може бути записана як добуток радіальної і кутової частин.

Розглянемо практично важливий випадок  $m = 0$ , де  $m$  — магнітне квантове число. Знайдемо квазікласичні вирази для кутової та радіальної функцій зокрема.

При  $m = 0$  кутова функція з точністю до сталого множника збігається з поліномом Лежандра  $P_l(\cos \vartheta)$  (див. § 13). Рівняння для  $P_l(\cos \vartheta)$ :

$$\frac{d^2 P_l}{d\vartheta^2} + \operatorname{ctg} \vartheta \frac{d P_l}{d\vartheta} + l(l+1) P_l = 0$$

в результаті підстановки

$$\chi(\vartheta) = P_l(\cos \vartheta) \sqrt{\sin \vartheta}$$

перетворюється на рівняння

$$\frac{d^2 \chi}{d\vartheta^2} + \left[ \left( l + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \operatorname{ctg}^2 \vartheta \right] \chi = 0, \quad (21.13)$$

подібне за виглядом до одновимірного рівняння Шредінгера. Оскільки роль де-Бройлівської довжини хвилі тут відіграє вираз

$$\lambda = \left[ \left( l + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \operatorname{ctg}^2 \vartheta \right]^{-1/2}, \quad (21.14)$$

то умова придатності квазікласичного методу (20.14) приводить до нерівностей

$$\vartheta l \gg 1, \quad (\pi - \vartheta) l \gg 1. \quad (21.15)$$

При виконанні цих умов можна у (21.13) знехтувати другим членом у квадратних дужках і записати

$$\frac{d^2 \chi}{d\vartheta^2} + \left( l + \frac{1}{2} \right)^2 \chi = 0, \quad (21.16)$$

звідки

$$\chi = c \sin \left[ \left( l + \frac{1}{2} \right) \vartheta + \varphi \right].$$

Таким чином, ми знаходимо наближений вираз для  $P_l(\cos \vartheta)$ :

$$P_l(\cos \vartheta) = c \frac{\sin \left[ \left( l + \frac{1}{2} \right) \vartheta + \varphi \right]}{\sqrt{\sin \vartheta}}. \quad (21.17)$$

Для визначення констант  $c$  та  $\varphi$  будемо міркувати так. Для малих кутів  $\vartheta \ll 1$  можна покласти  $\text{ctg } \vartheta \sim 1/\vartheta$ , і рівняння для  $P_l(\cos \vartheta)$  можна наближено записати в такому вигляді:

$$\frac{d^2 P_l}{d\vartheta^2} + \frac{1}{\vartheta} \frac{dP_l}{d\vartheta} + \left( l + \frac{1}{2} \right)^2 P_l = 0,$$

де покладено  $l(l+1) \approx \left( l + \frac{1}{2} \right)^2$ . Це рівняння має розв'язком функцію Бесселя нульового порядку:

$$P_l = I_0 \left[ \left( l + \frac{1}{2} \right) \vartheta \right], \quad \vartheta \ll 1.$$

Цей розв'язок можна застосувати в області  $\frac{1}{l} \ll \vartheta \ll 1$ , де він повинен співпадати з (21.17). При  $\vartheta l \gg 1$  функцію Бесселя можна замінити її асимптотичним виразом і ми матимемо

$$P_l \approx \sqrt{\frac{2}{\pi l}} \frac{\sin \left[ \left( l + \frac{1}{2} \right) \vartheta + \frac{\pi}{4} \right]}{\sqrt{\vartheta}}. \quad (21.18)$$

Порівнюючи знайдений вираз з (21.17), знаходимо:

$$c = \sqrt{\frac{2}{\pi l}}, \quad \varphi = \frac{\pi}{4}.$$

Таким чином, квазікласична кутова функція (при  $m=0$ ) одержується у вигляді

$$P_l(\cos \vartheta) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi l}} \frac{\sin \left[ \left( l + \frac{1}{2} \right) \vartheta + \frac{\pi}{4} \right]}{\sqrt{\sin \vartheta}}. \quad (21.19)$$

Нормовану функцію ми одержимо, помноживши знайдену функцію на  $\sqrt{2l+1}/2$ . Розглянемо тепер радіальну функцію. Рівняння для радіальної функції  $R$  (див. § 13) за допомогою підстановки  $G(r) = rR(r)$  легко приводиться до вигляду

$$\frac{d^2 G}{dr^2} + \left[ \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] G = 0, \quad (21.20)$$

що збігається з одновимірним рівнянням Шредінгера з потенціальною енергією

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad (21.21)$$

в якій другий член відповідає «відцентровій енергії».

Розглядаючи  $U_l(r)$  як потенціальну енергію, ми можемо застосувати результати методу ВКБ, здобуті раніше<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Ми, взагалі кажучи, зустрічаємось тут з утрудненням, зв'язаним з тим, що основна область є не  $(-\infty, +\infty)$ , а  $(0, +\infty)$  і, головне, що наближення ВКБ при потенціальній енергії  $U(r)$ , що відповідає реальним випадкам, не мають правильної поведінки при  $r=0$ . Як показав вперше Крамерс, для «потенціальної енергії» типу (21.21) цих труднощів немає. Н. А. Крамерс, Z. f. Phys., 39, 828 (1926). Див. далі (21.30).

Коли вважати, що само поле  $U(r)$  задовольняє умові квазікласичності, то умовам квазікласичності повинна задовольняти і відцентрова енергія ( $l \neq 0$ ). При невеликих  $r$ , де відцентрова енергія того ж порядку, що й повна енергія, довжина хвилі  $\lambda = \frac{\hbar}{p} \sim \frac{r}{l}$  і умова (20.14) дає  $l \gg 1$ .

Виберемо відцентрову енергію у вигляді  $\hbar^2 s^2 / r^2$  і підберемо значення постійної  $s$  так, щоб квазікласична функція мала правильний хід при  $r \rightarrow \infty$ . При цих умовах для визначення  $s$  можна розглянути випадок вільного руху ( $U(r) = 0$ ); квазікласична функція визначається за (20.26).

$$G(r) = C p^{-1/2} \cos \left[ \frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^r p dr - \frac{\pi}{4} \right], \quad (21.22)$$

де

$$p = \sqrt{2m \left( E - \frac{\hbar^2 s^2}{r^2} \right)} = \hbar \sqrt{k^2 - \frac{s^2}{r^2}}, \quad r_0 = \frac{s}{k}.$$

При великих  $r$  її фаза дорівнює

$$\frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^r p dr + \frac{\pi}{4} \approx kr - \frac{s\pi}{2} + \frac{\pi}{4}. \quad (21.23)$$

Знайдемо для порівняння фазу асимптотичної форми точної радіальної функції. Для вільної частинки розгляд руху у сферичних координатах приводить до такого рівняння для радіальної функції:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0, \quad k = \frac{p}{\hbar} = \sqrt{2mE/\hbar^2}. \quad (21.24)$$

Для розв'язування цього рівняння робимо підстановку

$$R = r^l \gamma(r). \quad (21.25)$$

Зауважимо, що нормований розв'язок (21.24) при  $l=0$  одержується в простий спосіб і дорівнює

$$R_{k0} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin kr}{r}.$$

Підставляючи (21.25) у (21.24), одержуємо

$$\frac{d^2 \gamma_{kl}}{dr^2} + \frac{2(l+1)}{r} \frac{d\gamma_{kl}}{dr} + k^2 \gamma_{kl} = 0, \quad (21.26)$$

або, диференціюючи ще раз по  $r$ ,

$$\frac{d^3 \gamma_{kl}}{dr^3} + \frac{2(l+1)}{r} \frac{d^2 \gamma_{kl}}{dr^2} + \left[ k^2 - \frac{2(l+1)}{r^2} \right] \frac{d\gamma_{kl}}{dr} = 0.$$

Це рівняння підстановкою

$$\frac{d\gamma_{kl}}{dr} = r\gamma_{k, l+1}$$

перетворюється на

$$\frac{d^2 \gamma_{k, l+1}}{dr^2} + \frac{2(l+2)}{r} \frac{d\gamma_{k, l+1}}{dr} + k^2 \gamma_{k, l+1} = 0,$$

якому дійсно задовольняє  $\gamma_{k, l+1}$  (див. (21.26)).



Отже, маємо

$$\gamma_{k, l+1} = \frac{1}{r} \frac{d\gamma_{kl}}{dr},$$

а тому

$$\gamma_{kl} = \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l \gamma_{ko}, \quad \gamma_{ko} = R_{ko} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin kr}{r}, \quad (21.27)$$

з точністю до довільного сталого множника.

Остаточо знаходимо

$$R_{kl} = (-1)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{r^l}{k^l} \left(\frac{d}{r dr}\right)^l \frac{\sin kr}{r}, \quad (21.28)$$

де множник  $k^{-l}$  введений для нормування, а  $(-1)^l$  для зручності.

Асимптотичний вираз при  $r \rightarrow \infty$  визначиться членом, що найповільніше зникає при  $r \rightarrow 0$ , тобто

$$R_{kl} \approx (-1)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{k^l r} \frac{d^l}{dr^l} \sin kr.$$

Далі, оскільки

$$\left(-\frac{d}{dr}\right)^l \sin kr = k^l \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right),$$

то асимптотична форма точної радіальної функції одержується у вигляді

$$R_{kl} \approx \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right). \quad (21.29)$$

Порівнюючи (21.29) та (21.23), ми бачимо, що для рівності фаз у точній і наближеній асимптотичних формах треба покласти величину  $s$  рівною  $l + \frac{1}{2}$ . Таким чином, радіальна квазікласична функція будується за відомими формулами одновимірного випадку, у яких під імпульсом  $p$  треба розуміти «радіальний імпульс»: <sup>1</sup>

$$p_r = \sqrt{2m \left[ E - U(r) - h^2 \left( l + \frac{1}{2} \right)^2 / 2mr^2 \right]}. \quad (21.30)$$

## § 22. Квазістаціонарні стани. Вихід частинок через просторовий центральносиметричний бар'єр

Нехай сфера з радіусом  $r_0$  є поверхнею, на якій «потенціальна енергія»  $V(r) = U_l(r)$  досягає максимального значення. Початок координат вмістимо в центрі сфери. Хід «потенціальної енергії»  $V(r)$  як функції від  $r$  схематично зображений на рис. 23.

Розглянемо задачу про вихід частинок з області простору, обмеженої центральносиметричним потенціальним бар'єром, при умові, що притоку частинок ззовні немає. При цій умові стан частинки в розглядуваному полі ( $U(r) \rightarrow 0$ ,  $r \rightarrow \infty$ ) не може бути стаціонарним і ми повинні розглядати хвильове рівняння

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{h^2}{2m} \Delta \psi + U(r) \psi. \quad (22.1)$$

<sup>1</sup> Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика; R. E. Langer, Phys. Rev., 51, 669 (1937).

Хвильове рівняння можна розв'язувати при початковій умові, що  $\psi(r, 0)$  відмінне від нуля лише в області, обмеженій бар'єром, але ми розглянемо умову, яка припускає, що вихід частинок відбувається вже довгий час (від  $t = -\infty$ ) і значна їх частина є поза бар'єром. Це дає можливість розділити змінні  $r$  і  $t$ . Покладемо формально

$$\psi(r, t) = \psi(r) e^{-\frac{i}{h} W t} \quad (22.2)$$

Величина  $W$  не може за змістом збігатись з енергією, оскільки при наших умовах немає стаціонарних станів. Щоб з'ясувати це питання, зробимо заміну

$$\psi(r) = \varphi(r)/r \quad (22.3)$$

і підставимо функцію

$$\psi(r, t) = \frac{\varphi(r)}{r} e^{-\frac{i}{h} W t} \quad (22.4)$$

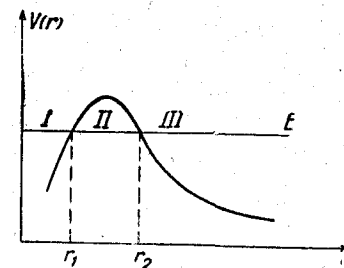


Рис. 23.

у хвильове рівняння. Одержимо для  $\varphi(r)$  рівняння

$$-\frac{h^2}{2m} \frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \left( U(r) + \frac{h^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \varphi = W \varphi, \quad (22.5)$$

де  $\varphi$  повинно обернутись у нуль у початку координат, щоб забезпечити скінченність  $\psi$ . Асимптотична форма розв'язку цього рівняння при  $r \rightarrow \infty$  має вигляд

$$\varphi(r) = C(W, l) e^{\frac{i}{h} \sqrt{2m(W)} r} + \bar{C}(W, l) e^{-\frac{i}{h} \sqrt{2m(W)} r} \quad (22.6)$$

і є сумою двох хвиль, одна з яких виходить з об'єму, оточеного бар'єром, а друга входить у нього. Прийнята нами умова вимагає існування лише хвиль, що виходять з об'єму, тобто асимптотична форма розв'язку має бути такою:

$$\varphi(r) = C(W, l) e^{\frac{i}{h} \sqrt{2m(W)} r} \quad (22.7)$$

Цей запис можна вважати виразом «умови випромінювання». В такому разі ми мусимо покласти

$$\bar{C}(W, l) = 0, \quad C(W, l) \neq 0. \quad (22.8)$$

Оскільки  $C$  та  $\bar{C}$  є комплексно спряженими величинами, умова випромінювання може бути задоволеною лише тоді, коли величина  $W$  буде комплексною:

$$W = E_0 - i\Gamma/2. \quad (22.9)$$

Комплексність  $W$  формально враховує нестаціонарність стану, зв'язану з умовою випромінювання. Це легко проілюструвати таким чином. Проінтегруємо рівняння неперервності по об'єму  $\tau$  деякої кулі з центром в точці  $r = 0$  та використаємо теорему Остроградського — Гаусса:

$$\frac{d}{dt} \int_{\tau} |\psi|^2 d\tau = -\frac{ih}{2m} \int_{\tau} \operatorname{div} (\psi \vec{\nabla} \bar{\psi} - \bar{\psi} \vec{\nabla} \psi) d\tau = - \int_{\sigma} S_r d\sigma, \quad (22.10)$$

де

$$S_r = \frac{ih}{2m} \left( \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial r} - \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right),$$

а  $\sigma$  — поверхня сфери, що оточує розглядуваний об'єм. Обчислимо вираз, що стоїть у правому боці (22.10). Зауважимо, по-перше, що для реальних випадків ми маємо завжди

$$\frac{\Gamma}{E_0} \ll 1 \quad (22.11)$$

так, що можна використати розклад в ряд за степенями  $\frac{\Gamma}{E_0}$  і обмежитися лінійним наближенням

$$\begin{aligned} \sqrt{2mW} &= \sqrt{2m(E_0 - i\Gamma/2)} = \sqrt{2mE_0} \cdot \sqrt{1 - \frac{i\Gamma}{2E_0}} \approx \\ &\approx \sqrt{2mE_0} \left(1 - \frac{i\Gamma}{4E_0}\right). \end{aligned} \quad (22.12)$$

По-друге, для обчислення поверхневого інтеграла ми можемо використати для  $\varphi(r)$  наближену форму, здобуту за методом ВКБ для області поза бар'єром:

$$\varphi_{III} = \frac{C}{\sqrt{p_r}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{r_1}^r p_r dr} \quad (22.13)$$

у згоді з результатами попереднього параграфу. Нехтуючи малою уявною частиною в (22.12) та використовуючи асимптотичну форму (22.13)

$$\varphi_{III} \approx \frac{C}{\sqrt{2mE_0}} e^{\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_0} r}, \quad (22.14)$$

легко одержуємо

$$S_r = \frac{|C|^2}{mr^2}.$$

Виразуючи в сферичних координатах інтеграл по поверхні сфери радіуса  $R_0$  ( $R_0$  досить велике, так щоб можна було користатися з асимптотичного представлення  $\varphi_{III}$ ), одержимо, нарешті,

$$\frac{d}{dt} \int |\psi|^2 d\tau = -\frac{4\pi|C|^2}{m} < 0, \quad (22.15)$$

що означає зменшення імовірності перебування частинки в об'ємі сфери з часом. Закон цього зменшення легко знайти. Запишемо вираз для імовірності знаходження частинки в об'ємі, що оточується бар'єром:

$$N(t) = \int |\psi(r, t)|^2 d\tau = e^{-\frac{\Gamma}{\hbar} t} \int |\psi(r)|^2 d\tau = e^{-\lambda t} N(0), \quad (22.16)$$

де  $\lambda = \frac{\Gamma}{\hbar}$  характеризує швидкість зміни імовірності знаходження частинки в об'ємі і називається константою розпаду (у (22.16) для  $\psi(r, t)$  використано загальний вираз (22.2)).

Для обчислення константи розпаду  $\lambda$  звернемося знову до рівняння неперервності, у яке підставимо  $\psi(r, t)$  у формі (22.4), беручи повний вираз для  $W$  (22.9). Тоді в зв'язку з центральною симетрією задачі, одержимо

$$\frac{d}{dt} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{R_0} |\varphi(r)|^2 e^{-\lambda t} dr \sin\theta d\theta d\varphi = -\frac{2\pi\hbar i}{m} e^{-\lambda t} \left\{ \varphi \frac{d\bar{\varphi}}{dr} - \bar{\varphi} \frac{d\varphi}{dr} \right\}_{r=R_0},$$

або

$$\lambda = \frac{ih \left\{ \varphi \frac{d\bar{\varphi}}{dr} - \bar{\varphi} \frac{d\varphi}{dr} \right\}_{r=R_0}}{\int_0^{R_0} |\varphi|^2 dr}, \quad (22.17)$$

де  $R_0$  — «ефективний» радіус сфери, який, взагалі кажучи, повинен бути більшим за ширину потенціальної ями. Конкретний добір  $R_0$  в чисельнику і знаменнику, зокрема, залежить від моделі потенціалу і від наближення обраного для  $\varphi$  в чисельнику і в знаменнику, зокрема, що можливо при наближеній оцінці  $\lambda$ .

Точне вираховання  $\lambda$ , на жаль, вимагає знання точного розв'язку рівняння Шредінгера для певного конкретного ходу потенціальної енергії. У практичних випадках цей хід невідомий, а для більш-менш складного ходу  $U(r)$ , що апроксимує в достатньому наближенні дійсний характер  $U(r)$ , точного розв'язку не вдається добути. Тому для обчислення вживаються наближені методи, з яких найбільш простим є метод ВКБ. Так, для теорії  $\alpha$ -розпаду радіоактивних ядер виявляється достатнім обчислити чисельник у (22.17) за допомогою асимптотичної квазікласичної функції  $\varphi_{II}$  (22.14), а для знаменника треба брати повну квазікласичну функцію у першій області  $\varphi_I$ . При цьому в першому випадку  $R_0 \gg r_0$ , де  $r_0$  — ширина потенціальної ями, а у другому випадку можна покласти  $R_0 = r_0$ .

Ми не будемо наводити цих розрахунків, а знайдемо вираз для  $\lambda$  з простих міркувань (одержується той же результат).

Якщо частинка у потенціальній ямі має швидкість  $v_0$ , то кількість підходів частинки до бар'єра в одиницю часу дорівнює  $\frac{v_0}{2r_0}$ . Тоді, оскільки  $\lambda$  є імовірність виходу частинки з об'єму, що оточений бар'єром, ми одержимо

$$\lambda = \frac{v_0}{2r_0} D, \quad (22.18)$$

де  $D$  — коефіцієнт проходження крізь бар'єр, рівний<sup>1</sup>

$$D = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} p_r dr}. \quad (22.19)$$

Зауважимо ще таке. Знайдена нами асимптотична форма розв'язку (22.7) за допомогою (22.12) може бути записана так:

$$\varphi(r) = e^{\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_0} r + \frac{\Gamma}{4\hbar E_0} r},$$

звідки випливає, що хвильова функція

$$\psi(r) = \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_0} r + (\Gamma/4\pi E_0) r}}{r} \quad (22.20)$$

<sup>1</sup> При  $l \neq 0$ , строго кажучи, точки  $r_1$  та  $r_2$  визначаються не умовою  $V(r) = E$ , а умовою  $p_r = 0$ , де  $p_r$  задається формулою (21.30).

необмежено зростає з віддаллю від бар'єра. Така поведінка  $\psi_{II}(r)$  пояснюється тим, що на великих віддальях знаходяться частинки, випромінювані раніше, коли  $|\psi_{II}|^2$  в об'ємі, оточеному бар'єром, було більшим. При нашому розгляді ми не врахували того, що випромінювання частинок в дійсності йшло не весь час (від  $t = -\infty$ ), а почалося у певний момент  $t = 0$ , коли  $|\psi_{II}|^2$  було скінченним. Отже, не можна розглядати границі  $r \rightarrow \infty$  для (22.20). Розв'язок (22.20) є вірним лише для невеликих  $r$ , а саме: для  $r \ll \frac{4h E_0}{\Gamma}$ .

#### Квазістаціонарні рівні

Для визначення імовірності одержання певного значення енергії  $E$  в нестационарному стані  $\psi(r, t)$  треба за загальною теорією розкласти функцію  $\psi(r, t)$  по власних функціях  $\psi_E(r)$  оператора Гамільтона  $H$  розглядуваної задачі. В нашому випадку  $U(r) > 0$  і спектр власних значень оператора  $H$  буде неперервним ( $0 < E < \infty$ ). Відповідний розклад

$$\psi(r, t) = \int_0^{\infty} C(E) e^{-\frac{i}{h} E t} \psi_E(r) dE \quad (22.21)$$

визначає шукану імовірність, рівну  $|C(E)|^2 dE$ . Але розкласти за (22.21) знайдену нами функцію  $\psi(r, t)$

$$\psi(r, t) = \psi(r) e^{-\frac{i}{h} E_0 t - \frac{\Gamma}{2h} t} \quad (22.22)$$

ми не можемо, оскільки, як ми з'ясували вище, вона є правильною лише для невеликих  $r$ . Тому ми звернемося до початкових умов іншого типу. Будемо вважати, що  $\psi(r, t)$  веде себе вірно на безмежності, причому початкова функція  $\psi(r, 0)$  відмінна від нуля практично лише в об'ємі всередині бар'єра, так що при  $t = 0$  частинка перебуває в об'ємі, оточеному бар'єром.

Якщо розглянути замкнену систему функцій типу «початкової умови»  $\psi(r, 0)$ , то амплітуда  $a(t)$ , з якою представлений конкретний стан  $\psi(r, 0)$  в розкладі  $\psi(r, t)$  за цією системою, дорівнює

$$a(t) = \int \psi(r, t) \bar{\psi}(r, 0) d\tau. \quad (22.23)$$

Підставляючи в цю формулу вирази для  $\psi(r, t)$  та  $\psi(r, 0)$ , визначені розкладом (22.21), ми будемо мати

$$\begin{aligned} a(t) &= \int d\tau \int_0^{\infty} C(E) e^{-\frac{i}{h} E t} \psi_E(r) \int_0^{\infty} \bar{C}(E') \bar{\psi}_{E'}(r) dE' = \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} C(E) \bar{C}(E') e^{-\frac{i}{h} E t} \left( \int \bar{\psi}_{E'}(r) \psi_E(r) d\tau \right) dE dE'. \end{aligned}$$

Завдяки ортогональності функцій  $\psi_E(r)$ :  $\int \bar{\psi}_{E'}(r) \psi_E(r) d\tau = \delta(E' - E)$

ми приходимо до виразу

$$a(t) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} C(E) \bar{C}(E') e^{-\frac{i}{h} E t} \delta(E' - E) dE dE' = \int_0^{\infty} e^{-\frac{i}{h} E t} |C(E)|^2 dE. \quad (22.24)$$

Квадрат модуля знайденого виразу:  $|a(t)|^2$  визначає закон розпаду стану  $\psi(r, 0)$ . Конкретна форма цього закону визначається в свою чергу розподілом енергії  $|C(E)|^2 dE$  у початковому стані. На основі цієї теореми, доведеної Фоком та Криловим<sup>1</sup>, ми можемо зараз повернутись до нашої проблеми.

Виберемо  $\psi(r, 0)$  так, щоб  $\psi(r, 0) = \psi(r)$  ( $\psi(r)$  з формули (22.22) всередині бар'єра та  $\psi(r, 0) = 0$  поза бар'єром). Тепер, коли ми підставимо для  $\psi(r, t)$  вираз (22.22), ми можемо не звертати уваги на те, що  $\psi(r)$  зростає з віддаллю від бар'єра (див. (22.20)), бо в тій області, де наш розв'язок некоректний, функція  $\psi(r, 0)$  дорівнює нулеві. Оскільки, за визначенням,  $\psi(r, 0)$  та  $\psi(r)$  збігаються всередині бар'єра, ми одержимо з (22.13), коли  $\psi(r, 0)$  нормована,

$$a(t) = \int \psi(r) e^{-\frac{i}{h} E_0 t - \frac{\Gamma}{2h} t} \bar{\psi}(r) d\tau = e^{-\frac{i}{h} E_0 t - \frac{\Gamma}{2h} t}. \quad (22.25)$$

Такий вираз для  $a(t)$  ми одержимо з формули (22.24), коли візьмемо

$$|C(E)|^2 dE = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{dE}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}. \quad (22.26)$$

При цьому інтеграл в (22.24) обчислюється просто в комплексній площині.

Дисперсійна формула для розподілу енергії (22.26) має резонансний характер з максимумом при  $E = E_0$ , а значення, рівне половині максимального, досягається при  $|E - E_0| = \Gamma/2$ . Цю величину  $\Delta E = \Gamma/2$  називають півшириною квазістаціонарного рівня  $E_0$ .

З точки зору розподілу частинок, що проходять крізь бар'єр, по енергіях, дійсна частина параметра  $W$  (22.9), тобто  $E_0$ , визначає середнє значення енергії цих частинок, а уявна частина  $\Gamma/2$  характеризує відхилення від цього середнього значення. Маємо картину, аналогічну тій, що має місце в квантовій теорії випромінювання світла з урахуванням згасання хвилі — тобто скінченної ширини спектральної лінії.

Коли ввести середню тривалість життя частинки в стані  $\psi(r, 0) = \psi(r)$

$$\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{h}{\Gamma}, \quad (22.27)$$

то одержимо зв'язок між шириною квазістаціонарного рівня та тривалістю життя частинки на цьому рівні:

$$\Delta E \cdot \tau = \frac{h}{2}. \quad (22.28)$$

Розглянуті нами квазістаціонарні стани є саме тими станами, про які йшла мова у §§ 11, 15.

#### Радіоактивний $\alpha$ -розпад

Теорія випромінювання  $\alpha$ -частинок радіоактивними ядрами була одним з перших успішних застосувань квантової механіки до ядерних процесів. Перші роботи Гамова та Герні і Кондона<sup>2</sup> дали квантово-

<sup>1</sup> Н. С. Крылов и В. А. Фок, ЖЭТФ 17, 93 (1947); див. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, ГИИТЛ, М.—Л. (1949).

<sup>2</sup> G. Gamow, Zs. f. Phys. 51, 204 (1928); R. W. Gurney and E. U. Condon, Phys. Rev. 33, 127 (1929).

механічне пояснення цього явища, незрозумілого з точки зору класичної теорії. В основі теорії лежить розгляд тунельного ефекту крізь центральносиметричний бар'єр у квазікласичному наближенні. Цілий ряд авторів пізніше розглядали те саме питання дещо більш строгими методами, але результати практично були ті ж самі.

Фізична модель в цих теоріях полягає у тому, що одна  $\alpha$ -частинка розглядається в певному потенціальному полі, створеному ядром, — тобто це є модель одного тіла. За більш послідовною трактовкою питання з точки зору квантової механіки системи частинок,  $\alpha$ -частинка не може розглядатися як частинка, що рухається в полі скінченного ядра. Такий розгляд є поправним лише тоді, коли  $\alpha$ -частинка залишає ядро і розташована досить далеко від нього. Коли ж  $\alpha$ -частинка перебуває в ядрі, то два протони та два нейтрони, з яких вона складається, беруть участь у русі всієї системи частинок, які складають ядро, і їх не можна відрізнити від цих частинок.

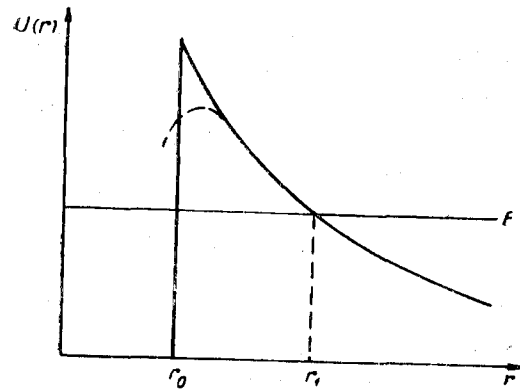


Рис. 24.

На великих відстанях від ядра між  $\alpha$ -частинкою і зарядженим ядром діє кулонівське відштовхування  $2Ze^2/r$ , де  $Ze$  — заряд ядра, а на малих відстанях кулонівське відштовхування відступає перед різким притяганням, обумовленим дією інтенсивних короткодійних ядерних сил. Схематизуючи за Гамовим хід потенціальної енергії, можна її зобразити так, як це подано на рис. 24 (пунктирна крива зображує більш близький до дійсності хід  $U(r)$  в ядрі, ми ж поклали, що в середині ядра  $U(r) = \text{const}$ ).

Застосовуючи розвинену вище теорію проходження частинок крізь потенціальний бар'єр, можна дати опис явища. Дійсно,  $\alpha$ -частинки, що перебувають у ядрі і мають енергію, меншу від висоти потенціального бар'єра, завдяки тунельному ефекту можуть виходити у зовнішню область, в той час, коли частинки, що налітають на бар'єр ззовні, практично не будуть захоплюватися ядром, бо коефіцієнт проходження є малим, а час перебування такої частинки коло бар'єра теж дуже малий, так що для  $\alpha$ -частинок, які падають на ядро ззовні, матиме місце лише розсіяння, обумовлене далекодіючими кулонівськими силами.

Для визначення константи  $\alpha$ -розпаду будемо виходити з формули (22.18):

$$\lambda = \frac{v_0}{2r_0} D,$$

<sup>1</sup> Г. А. Бете, Физика ядра, ч. II, ГИТТЛ, М.—Л., 1948; И. Перлман, А. Шорьон и Г. Т. Сиборг, УФН, 42, 220 (1950).

де  $v_0$  — швидкість  $\alpha$ -частинки в квазістаціонарному стані, у якому вона перебуває всередині ядра. Для коефіцієнта проходження ми візьмемо найпростіший вираз, який відповідатиме  $l=0$  та не враховуватиме поправку, обумовлену вимогою правильної асимптотики, тобто покладемо

$$D = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{2m(U(r)-E)} dr}$$

$$D = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{2m(U(r)-E)} dr} \quad (22.29)$$

Друга точка повороту  $r_1$  визначається з умови

$$\frac{2Ze^2}{r_1} = E.$$

Таким чином, нам треба обчислити інтеграл

$$I = \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{2m(U-E)} dr = \sqrt{2m} \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{\frac{2Ze^2}{r} - E} dr = 2Ze^2 \sqrt{\frac{2m}{E}} \int_{\frac{r_0}{r_1}}^1 \sqrt{\xi^{-1} - 1} d\xi,$$

де покладено  $\xi = r/r_1$ . Обчислення останнього інтеграла легко виконується за допомогою підстановки  $\xi = \cos^2 \eta$  і дає

$$I = Ze^2 \sqrt{\frac{2m}{E}} (2\eta_0 - \sin 2\eta_0); \quad \cos^2 \eta_0 = \frac{r_0}{r_1} = \frac{r_0 E}{2Ze^2}. \quad (22.30)$$

Оскільки  $r_0/r_1 \ll 1$ , розкладемо залежні від цього відношення величини  $\eta_0$  та  $\sin 2\eta_0$  в ряд за його степенями, обмежившись першими двома членами, тоді матимемо

$$I = \frac{2\pi e^2 Z}{\sqrt{2E}} - 2e \sqrt{m Z r_0}. \quad (22.31)$$

Підставляючи цей вираз у (22.29) і логарифмуючи вираз для  $\lambda$ , одержимо

$$\ln \lambda = -\frac{4\pi Ze^2}{\hbar v} + \frac{4e}{\hbar} \sqrt{m Z r_0} + \ln \frac{v_0}{2r_0}, \quad (22.32)$$

де  $v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$  — швидкість  $\alpha$ -частинки далеко від ядра, а під  $r_0$  треба розуміти радіус радіоактивного ядра (більш точно ядра, утвореного при  $\alpha$ -розпаді). Ця формула, незважаючи на грубі наближення, застосовані при її одержанні, дає правильну залежність константи розпаду від енергії  $\alpha$ -частинки (або швидкості  $v$ ). Таке співвідношення було встановлено на експерименті ще у 1911 р. Гейгером та Неттолом<sup>1</sup>.

Формула (22.32) містить також залежність від  $Z$  та радіуса ядра  $r_0$ .

Виявляється, що коли визначити за емпіричними даними для  $\lambda$  радіус ядра, то одержані значення лежать в межах порядку величини  $\sim 10^{-12}$  см, в той час, коли відомі константи розпаду  $\lambda$  для різних ядер лежать у широкому інтервалі:  $10^6 - 10^{-18}$  сек<sup>-1</sup>. Отже, відміна в значеннях  $\lambda$  для різних елементів визначається, головним чином, різними енергіями  $\alpha$ -частинок, що утворюються при розпаді. Теоретична формула у згоді з дослідом дає відносно слабку залежність від  $r_0^2$ .

<sup>1</sup> H. Geiger, M. Nuttal, Phil. Mag., 22, 619 (1911).

<sup>2</sup> Докладне обговорення проблеми  $\alpha$ -розпаду можна знайти у книзі В. В. Мальярова, Основы теории атомного ядра, Физматгиз (1959).

### § 23. Ще про зв'язок між квантовою та класичною механіками

За теоремою Еренфеста, в деякому стані  $\psi$  мають місце «квантові рівняння Ньютона»:

$$m \frac{d^2}{dt^2}(\bar{x}) = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad (23.1)$$

де середні значення обчислюються за правилами квантової механіки. Для того щоб (23.1) було близьким за змістом до рівнянь класичної механіки, потрібне виконання двох умов. По-перше, частинка повинна рухатись за законами класичної механіки, по-друге, стан  $\psi$  не повинен деформуватись з часом. Обидві ці умови, взагалі кажучи, не виконуються. Дійсно, перша умова означає, що повинна мати місце рівність

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial x} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}}, \quad (23.2)$$

яка не може виконуватись точно. Дослідимо умови, коли ця рівність виконується з деяким наближенням.

Розглянемо досить вузький хвильовий пакет ( $\psi(x)$  в початковий момент часу практично відмінне від нуля в малій області  $\Delta x$ ). За загальними формулами, координата центра ваги хвильового пакета  $\bar{x}$  визначається так:

$$\bar{x} = \int \bar{\psi} x \psi dx, \quad (23.3)$$

а

$$\frac{\partial \bar{J}}{\partial x} = \int \bar{\psi} \frac{\partial U}{\partial x} \psi dx \quad (23.4)$$

(для простоти ми розглядаємо одновимірні формули).

Покладемо  $\xi = x - \bar{x}$  і запишемо:

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial x} = \int \bar{\psi}(\bar{x} + \xi) \frac{\partial U(\bar{x} + \xi)}{\partial x} \psi(\bar{x} + \xi) d\xi. \quad (23.5)$$

Нехай  $U(x)$  — повільно змінна функція в області, де  $|\psi|^2$  суттєво відмінне від нуля; тоді можна застосувати розклад Тейлора за степенями  $\xi$  для функції  $\partial U(\bar{x} + \xi)/\partial x$ , і ми одержимо

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial x} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^2} (\overline{\Delta x})^2 + \dots, \quad (23.6)$$

де

$$(\overline{\Delta x})^2 = \int \bar{\psi} (x - \bar{x})^2 \psi dx = \int \bar{\psi} \xi^2 \psi d\xi,$$

бо  $\psi(x)$  вважається нормованою, а середні значення від  $(x - \bar{x})$  дорівнює нулеві. На підставі (23.6), рівняння (23.1) набуває вигляду

$$m \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^2} (\overline{\Delta x})^2 + \dots \quad (23.7)$$

З цього виразу ми бачимо, що рівняння (23.2) можуть бути наближено одержані при виконанні умови

$$\left| \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} \right| \gg \frac{1}{2} \left| \frac{\partial^2 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^2} \right| (\overline{\Delta x})^2. \quad (23.8)$$

Знайдений критерій може задовольнятися, коли потенціальна енергія  $U(x)$  є повільно змінна функція і коли на протязі деякого проміжку часу ширина пакета  $(\Delta x)^2$  може вважатись досить малою. Для цього проміжку часу ми будемо мати в першому наближенні рівняння Ньютона для центра ваги пакета. Вказівка про певний проміжок часу є суттєвою, бо, як ми побачимо, зміна стану з часом приводить до розширення хвильових пакетів. Але навіть тоді, коли критерій (23.8) є задоволеним, рух не може вважатись класичним. Дійсно, для досить вузького хвильового пакета ми можемо вважати, що середня потенціальна енергія збігається з потенціальною енергією точки з координатами центра ваги пакета

$$\bar{U} = \int \bar{\psi} U \psi dx \cong U(\bar{x}), \quad (23.9)$$

але кінетична енергія при цьому не завжди задовольняє умові

$$\bar{T} \cong \frac{\bar{p}^2}{2m}. \quad (23.10)$$

Середнє значення кінетичної енергії можна записати так:

$$\bar{T} = \frac{\bar{p}^2}{2m} + \frac{(\overline{\Delta p})^2}{2m}, \quad (\overline{\Delta p})^2 = \overline{(p - \bar{p})^2}, \quad (23.11)$$

але нерівності Гейзенберга дають

$$(\overline{\Delta p})^2 \geq \frac{\hbar^2}{4(\overline{\Delta x})^2}, \quad (23.12)$$

і для дуже вузького пакета член  $\frac{(\overline{\Delta p})^2}{2m}$  може бути набагато більшим за  $\frac{\bar{p}^2}{2m}$ . Таким чином, рух частинки наближено може розглядатись як класичний лише на протязі інтервалу часу, в якому одночасно задовольняються дві умови:

$$\left| \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} \right| \gg \frac{1}{2} \left| \frac{\partial^2 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^2} \right| (\overline{\Delta x})^2 \quad \text{та} \quad \bar{p}^2 \gg \frac{\hbar^2}{4(\overline{\Delta x})^2}. \quad (23.13)$$

Виконання обох критеріїв можливе, коли поле  $U(x)$  є повільно змінною у просторі функцією та коли кінетична енергія  $\bar{T}$  є великою. Тоді квантові рівняння руху частинки можна заступити рівняннями Ньютона для частинки з координатою  $\bar{x}$  та імпульсом  $\bar{p}$ .

Зауважимо, що коли критерії (23.13) виконуються в деякому інтервалі часу, то пізніше вони обов'язково порушуються в зв'язку зі зміною стану  $\psi$  з часом.

#### Розширення хвильового пакета з часом

Розглянемо для простоти одновимірний рух. Для вільної частинки власні функції оператора імпульсу

$$\psi_k(x) = (2\pi)^{-1/2} e^{ikh}, \quad (23.14)$$

нормовані на  $\delta$ -функцію, є одночасно власними функціями оператора енергії. Тому довільний розв'язок хвильового рівняння можна записати у вигляді

$$\psi(x, t) = \int a(k) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \psi_k(x) dk, \quad (23.15)$$

де

$$a(k) = \int \bar{\psi}_k(x) \psi(x, 0) dx. \quad (23.16)$$

Форму так званого мінімізуючого пакета (див. § 6)

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

можна деталізувати встановленням виразів для констант  $c''$  та  $a$ . Константа  $c''$  визначається з умов нормування

$$\int |\psi|^2 dx = 1;$$

а параметр  $a$  легко виразити через  $(\overline{\Delta x})^2 = \overline{(x - \bar{x})^2}$  з означення

$$\int (x - \bar{x})^2 |\psi|^2 dx = (\overline{\Delta x})^2.$$

Тоді після обчислення відповідних інтегралів одержуємо

$$\psi(x) = [2\pi (\overline{\Delta x})^2]^{-1/4} \exp \left[ -\frac{(x - \bar{x})^2}{4 (\overline{\Delta x})^2} + \frac{i p x}{\hbar} \right]. \quad (23.17)$$

Використовуючи цей вираз при спрощуючій умові  $\bar{p} = \bar{x} = 0$ , ми з (23.16) знайдемо

$$a_k = [(2\pi)^3 (\overline{\Delta x})^2]^{-1/4} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{x^2}{4 (\overline{\Delta x})^2} - ikx \right] dx = \left[ \frac{2}{\pi} (\overline{\Delta x})^2 \right]^{1/4} e^{-k^2 (\overline{\Delta x})^2}$$

і, за (23.15), одержимо для хвильової функції у будь-який момент часу  $t$

$$\psi(x, t) = \int a_k e^{-\frac{i \hbar k^2}{2m} t} \psi_k(x) dk. \quad (23.18)$$

Обчислення цього інтеграла не викликає труднощів і ми матимемо

$$\psi(x, t) = (2\pi)^{-1/4} \left( \sqrt{(\overline{\Delta x})^2} + \frac{i \hbar t}{2m \sqrt{(\overline{\Delta x})^2}} \right)^{-1/2} \exp \left[ -\frac{x^2}{4 (\overline{\Delta x})^2 + 2 i \hbar t / m} \right] \quad (23.19)$$

і

$$|\psi(x, t)|^2 = \left\{ 2\pi \left[ (\overline{\Delta x})^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2 (\overline{\Delta x})^2} \right] \right\}^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{x^2}{2 \left[ (\overline{\Delta x})^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2 (\overline{\Delta x})^2} \right]} \right\}. \quad (23.20)$$

Таким чином, густина імовірності для координат в будь-який час  $t$  має той самий вигляд, як і у момент  $t = 0$  ( $|\psi(x, 0)|^2$ ), причому на місці  $(\overline{\Delta x})^2$  з'являється сума

$$(\overline{\Delta x})^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2 (\overline{\Delta x})^2} = (\overline{\Delta x})^2 + \frac{(\overline{\Delta p})^2 t^2}{m^2}. \quad (23.21)$$

Отже, центр ваги пакета залишається у початку обраної нами системи координат ( $\bar{x} = 0$ ), але ширина його збільшується при зміні  $t$ .

Причому чим менша початкова неозначеність у координаті, тим більша відповідна неозначеність у імпульсі і тим більша швидкість розширення пакета.

Розглянемо тепер загальний випадок довільного початкового стану вільної частинки (пакет довільної форми)  $\psi$ . Обчислимо похідні по часу від  $(\overline{\Delta x})^2$ . Для цього розглянемо похідні від величини  $L = x^2 - \frac{p^2}{m^2}$ , маючи на увазі, що

$$\overline{L} = \overline{x^2} - \overline{\frac{p^2}{m^2}} = (\overline{\Delta x})^2$$

та

$$\frac{d}{dt} (x^2 - \frac{p^2}{m^2}) = -\frac{d \overline{x^2}}{dt} + [H, x^2]. \quad (23.22)$$

Оскільки для вільного руху  $H = p^2/2m$ , то дужка Пуассона легко розкривається<sup>1</sup>

$$[H, x^2] = \frac{1}{2m} [p^2, x^2] = \frac{xp + px}{m} \quad (23.23)$$

і ми одержуємо для першої похідної від  $L$  вираз

$$\frac{dL}{dt} = \frac{xp + px}{m} - \frac{d \overline{x^2}}{dt} = \frac{xp + px}{m} - 2 \frac{\overline{p x}}{m}.$$

Обчислимо тепер другу похідну

$$\frac{d^2 L}{dt^2} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{dL}{dt} \right) + \left[ H, \frac{dL}{dt} \right] = -\frac{d^2 \overline{x^2}}{dt^2} + \left[ H, \frac{xp + px}{m} \right],$$

$$\left[ H, \frac{xp + px}{m} \right] = \frac{1}{2i \hbar m^2} \{ (xp + px) p^2 - p^2 (xp + px) \} = \frac{2p^2}{m^2},$$

отже,

$$\frac{d^2}{dt^2} (x^2 - \frac{p^2}{m^2}) = \frac{2p^2}{m^2} - \frac{d^2 \overline{x^2}}{dt^2} = \frac{2p^2}{m^2} - \frac{2\overline{p x}}{m^2}, \quad (23.24)$$

бо, як випливає з рівнянь Еренфеста, для вільної частинки  $\bar{p} = \text{const}$ .

З виразу (23.24) видно, що всі вищі похідні від  $L$  тотожно обертаються в нуль, бо  $p^2$  комутує з  $H$ . Таким чином, розклад Тейлора для  $L = x^2 - \frac{p^2}{m^2}$  за степенями  $t$  набуває вигляду

$$L_t = L_0 + \left( \frac{xp + px}{m} - \frac{2\overline{p x}}{m} \right) t + \frac{1}{2!} \left( \frac{2p^2}{m^2} - \frac{2\overline{p x}}{m^2} \right) t^2,$$

або, переходячи до середніх значень, одержуємо

$$(\overline{\Delta x})_t^2 = (\overline{\Delta x})_0^2 + \left( \frac{xp + px}{m} - \frac{2\overline{p x}}{m} \right) t + \frac{(\overline{\Delta p})^2}{m^2} \cdot t^2, \quad (23.25)$$

де

$$(\overline{\Delta p})^2 = (\overline{p - \bar{p}})^2.$$

У багатьох випадках, залежно від вигляду початкового стану  $\psi(x, 0)$ , член, лінійний відносно часу, обертається в нуль (ми бачили такий приклад (23.21)). Тоді має місце розширення хвильового пакета вже з моменту  $t = 0$ . В загальному випадку, коли в (23.25) присутні всі члени, є можливим проходження величини  $(\overline{\Delta x})^2$  через мінімум, після чого відбуватиметься монотонне розширення пакета.

<sup>1</sup> Пригадуючи правила перестановки  $Fp_x - p_x F = i \hbar \frac{\partial F}{\partial x}$ , де  $F = F(x, y, z)$ , маємо  $x^2 p - p x^2 = 2i \hbar x$ , звідки  $p^2 x^2 = (p x^2) p - 2i \hbar p x = (x^2 p) p - 2i \hbar x p - 2i \hbar p x = x^2 p^2 - 2i \hbar (x p + p x)$ , і, остаточно,  $x^2 p^2 - p^2 x^2 = 2i \hbar (x p + p x)$ .

## Розділ VIII

### ОСНОВИ РЕЛЯТИВІСТСЬКОЇ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ (ТЕОРІЯ ДІРАКА)

#### § 24. Гамільтоніан Дірака. Матриці Дірака

Одною з фундаментальних областей сучасної теоретичної фізики є поєднання квантової теорії з теорією відносності. Розділом цієї загальної проблеми є побудова релятивістської квантової механіки. При цьому евристичним принципом знову буде служити аналогія з класичною, але тепер релятивістською, механікою.

Відмовляючись від викладу історичних етапів розвитку релятивістського узагальнення квантової механіки та обговорення різних релятивістських хвильових рівнянь<sup>1</sup>, ми, маючи на увазі електрони, будемо йти шляхом, прокладеним Діраком<sup>2</sup>. Побудуємо релятивістську теорію для одної частинки у заданому зовнішньому полі. Ця проблема може бути послідовно сформульована в межах квантової механіки, у той час коли релятивістська теорія багатьох взаємодіючих між собою частинок виходить за межі механічних проблем. Чисто механічна трактовка вимагає можливості розгляду миттєвих взаємодій, що в принципі суперечить теорії відносності. При великих швидкостях частинок  $v \sim c$ , де  $c$  — швидкість світла, механічна проблема не може бути сформульована навіть наближено і ми повинні поряд з механічними рівняннями розглядати рівняння електромагнітного поля, які описують поширення взаємодії між частинками. Таке положення властиве як класичній, так і квантовій теоріям. В останній воно зв'язане з розвитком теорії квантованих полів. Деякі зауваження ми подамо ще в розділі про квантову механіку системи частинок, а зараз перейдемо до розв'язання поставленої вище задачі про побудову релятивістської квантової механіки одної частинки в заданому зовнішньому полі — теорії Дірака.

Хвильове рівняння

$$H\psi - ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0$$

було нами здобуте з цілком загальних міркувань, що не залежать від того, чи розглядається теорія релятивістська, чи нерелятивістська. Але конкретний вигляд оператора  $H$  в цьому рівнянні, знайдений нами раніше, не відповідає вимозі релятивістської інваріантності хвильового рівняння. Дійсно, оператор Гамільтона попередньої теорії

<sup>1</sup> E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 81, 109 (1926); W. Gordon, Zs. f. Phys. 40, 117 (1926); O. Klein, Zs. f. Phys. 37, 895 (1926); В. А. Фок, 38, 242 (1926); див. також Я. И. Френкель, Волновая механика, ГТИ, Л.—М., (1934) гл. VI.

<sup>2</sup> P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 117, 610 (1928); П. Дирак, Основы квантовой механики, М.—Л., (1937). П. А. М. Дирак, Принципы квантовой механики, Физматгиз, М. (1960) (переклад з четвертого англ. видання).

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

містить другі похідні по координатах, а похідна по часу в хвильовому рівнянні першого порядку. Ця нерівноправність просторових координат та часу говорить про те, що хвильове рівняння теорії Шредингера не є лорентц-інваріантним.

Ми повинні знайти такий вираз оператора  $H$ , при якому хвильове рівняння буде інваріантним відносно перетворень Лорентца і щоб з нього в класичній (неквантовій) границі випливали відомі рівняння руху теорії відносності. Розглянемо спочатку вільну частинку. Оскільки в хвильовому рівнянні фігурує перша похідна по часу, запишемо оператор  $H$  як лінійну форму, побудовану на операторах складових імпульсу

$$H = \beta_1 p_x + \beta_2 p_y + \beta_3 p_z + \beta_4, \quad (24.1)$$

де  $p_x = -ih \frac{\partial}{\partial x}$  і т. д., а  $\beta_i$  — невідомі оператори. Функція Гамільтона вільної частинки в класичній релятивістській механіці має вигляд

$$H_{ка} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{1}{m^2 c^2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}, \quad (24.2)$$

що теж говорить на користь обраної форми (24.1).

Оператори  $\beta_i$  не можуть містити операторів  $p_x, p_y, p_z$  і не можуть залежати від координат  $x, y, z$ ; останнє впливає з однорідності простору для вільної частинки.

Отже, це повинні бути оператори нового типу, які діють на функції від змінних, що їх не містила шредингерівська хвильова функція. Використаємо тепер принцип аналогії з класичною теорією і будемо вимагати, щоб для оператора  $H$  мало місце співвідношення, властиве класичній гамільтоновій функції (24.2), а саме:

$$H^2 = m^2 c^4 + c^2 (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (24.3)$$

Зважаючи на те, що оператори  $\beta_k$  комутовують з  $p_x, p_y, p_z$ , але, взагалі кажучи, не комутують між собою, одержимо

$$\begin{aligned} H^2 = & \beta_1^2 + \beta_2^2 p_x^2 + \beta_3^2 p_y^2 + \beta_4^2 p_z^2 + (\beta_1 \beta_4 + \beta_4 \beta_1) p_x + (\beta_2 \beta_4 + \beta_4 \beta_2) p_y + \\ & + (\beta_3 \beta_4 + \beta_4 \beta_3) p_z + (\beta_2 \beta_3 + \beta_3 \beta_2) p_y p_z + (\beta_3 \beta_1 + \beta_1 \beta_3) p_z p_x + \\ & + (\beta_1 \beta_2 + \beta_2 \beta_1) p_x p_y. \end{aligned} \quad (24.4)$$

Для співпадання цієї формули з попередньою необхідно, щоб

$$\beta_4^2 = m^2 c^4, \quad \beta_1^2 = \beta_2^2 = \beta_3^2 = c^2, \quad \beta_i \beta_k + \beta_k \beta_i = 0 \quad (i \neq k), \quad (24.5)$$

або для нових операторів  $\alpha_k$ , рівних

$$\alpha_1 = \frac{1}{c} \beta_1, \quad \alpha_2 = \frac{1}{c} \beta_2, \quad \alpha_3 = \frac{1}{c} \beta_3, \quad \alpha_4 = \frac{1}{mc^2} \beta_4,$$

матимемо умову

$$\alpha_i \alpha_k + \alpha_k \alpha_i = 2\delta_{ik} \quad (i, k = 1, 2, 3, 4). \quad (24.6)$$

Розглянемо поки що, як приклад, три ермітові матриці:

$$\sigma_1^0 = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_2^0 = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_3^0 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \quad (24.7)$$

і впорядковану пару чисел  $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ . Дія операторів (24.7) над парою чисел  $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$  полягає у лінійній підстановці над цією парою з коефіцієнтами, рівними елементам матриці, наприклад:

$$\sigma_1^0 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}, \quad x' = 0x + 1y = y \\ y' = 1x + 0y = x.$$

Легко переконатись у тому, що

$$\sigma_i^0 \sigma_i^0 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = (\sigma_i^0)^2 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \quad (\sigma_i^0)^2 = 1 \quad (24.8)$$

є тотожною підстановкою і що

$$\begin{aligned} \sigma_2^0 \sigma_3^0 &= -\sigma_3^0 \sigma_2^0 = i \sigma_1^0, \\ \sigma_3^0 \sigma_1^0 &= -\sigma_1^0 \sigma_3^0 = i \sigma_2^0, \\ \sigma_1^0 \sigma_2^0 &= -\sigma_2^0 \sigma_1^0 = i \sigma_3^0, \end{aligned} \quad (24.9)$$

і, таким чином, задовольняються умови (24.6).

Власні значення кожного з операторів  $\sigma_1^0, \sigma_2^0, \sigma_3^0$ , є  $+1$  та  $-1$ .

Дійсно, розглянемо ці матриці як лінійні оператори, що діють на двокомпонентні функції

$$\psi_i = \begin{pmatrix} \psi_i(1) \\ \psi_i(2) \end{pmatrix},$$

і запишемо рівняння на власні значення цих операторів  $\sigma_i^0 \psi_i = \bar{\sigma}_i^0 \psi_i$ .

В розгорнутому вигляді матимемо

$$\begin{aligned} \sigma_{i(11)}^0 \psi_{i(1)} + \sigma_{i(12)}^0 \psi_{i(2)} &= \bar{\sigma}_i^0 \psi_{i(1)}, \\ \sigma_{i(21)}^0 \psi_{i(1)} + \sigma_{i(22)}^0 \psi_{i(2)} &= \bar{\sigma}_i^0 \psi_{i(2)}, \end{aligned}$$

де через  $\bar{\sigma}_i^0$  позначено власне значення, а індекси в дужках нумерують елементи матриці і компоненти функції  $\psi_i$ , відповідно. Підставляючи чисельні значення елементів матриці, наприклад  $\sigma_1^0$ , одержимо

$$\psi_{1(2)} = \bar{\sigma}_1^0 \psi_{1(1)}, \quad \psi_{1(1)} = \bar{\sigma}_1^0 \psi_{1(2)},$$

звідки маємо, що

$$\bar{\sigma}_1^0 = \pm 1,$$

аналогічно можна знайти власні значення операторів  $\sigma_2^0$  та  $\sigma_3^0$ . Три матриці  $\sigma_1^0, \sigma_2^0, \sigma_3^0$  разом з одиничною утворюють повну систему в тому розумінні, що всяку дворядну матрицю можна записати як лінійну комбінацію цих чотирьох з числовими коефіцієнтами.

Зауважимо, нарешті, що  $\sigma_1^0, \sigma_2^0, \sigma_3^0$ , мають «векторний» характер — якщо виконати перетворення

$$\sigma_i^{0'} = \sum_k a_{ik} \sigma_k^0,$$

де  $a_{ik}$  — матриця перетворення повороту ортогональної системи координат, то нові матриці  $\sigma_i^{0'}$  задовольнятимуть тим самим умовам (24.6), що і  $\sigma_i^0$ .

Розглянемо тепер чотирирядні матриці, за допомогою яких виконується одночасно підстановка над двома парами чисел  $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$  та  $\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}$ .

Ці дві пари можна розглядати як одну чотирик компонентну величину  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$  з довільним упорядкуванням компонент. Дійсно, можна покласти, наприклад,

$$\psi_1 = x, \psi_2 = y, \psi_3 = x', \psi_4 = y', \quad (24.10)$$

тоді підстановка визначатиметься матрицями

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (24.11)$$

Коли ж покласти

$$\psi_1 = x, \psi_2 = x', \psi_3 = y, \psi_4 = y', \quad (24.12)$$

то ті самі підстановки зададуться іншими матрицями:

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \rho_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \rho_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (24.13)$$

Легко перевірити, що матриці  $\sigma$  та матриці  $\rho$ , зокрема, задовольняють тим самим умовам, що і матриці  $\sigma_1^0, \sigma_2^0, \sigma_3^0$ , і кожен з операторів  $\sigma$  комутує з кожним оператором  $\rho$ :

$$\sigma_i \rho_k = \rho_k \sigma_i \quad (i, k = 1, 2, 3). \quad (24.14)$$

Кожна з цих чотирирядних матриць має два двократні власні значення  $+1$  та  $-1$ .

Три матриці  $\sigma_i$ , три матриці  $\rho_k$ , дев'ять матриць (добутків)  $\sigma_i \rho_k$  та одинична утворюють повну систему. Кожну чотирирядну матрицю можна виразити як лінійну комбінацію цих 16 матриць з числовими коефіцієнтами.

Завдяки виконанню умови (24.6) шукані оператори  $\alpha_k$  можуть бути ототожнені з матрицями розгляненого типу. Наприклад, якщо побудувати оператори  $\alpha_k$  так:

$$\alpha_1 = \sigma_1, \alpha_2 = \rho_3 \sigma_2, \alpha_3 = \sigma_3, \alpha_4 = \rho_2 \sigma_2, \quad (24.15)$$

то легко побачити, що одержані в такий спосіб  $\alpha_k$  задовольняють умові (24.6). Більше того, можна подати ще одну матрицю

$$\alpha_5 = \rho_1 \sigma_2, \quad (24.16)$$

яка разом з першими чотирма задовольняє цій умові. Таким чином, виберемо:

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$



$$\alpha_4 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_5 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (24.17)$$

Отже, хвильова функція, яка має задовольняти новому хвильовому рівнянню, є об'єктом дії операторів  $\alpha_k$  і являє собою чотирикомпонентну функцію  $\psi(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$ . Нове хвильове рівняння, яке ми будемо далі називати рівнянням Дірака, символічно можна записати в такій формі<sup>1</sup>:

$$H\psi = [c(\alpha_1 p_x + \alpha_2 p_y + \alpha_3 p_z) + mc^2 \alpha_4] \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (24.18)$$

де перед похідною по часу ми уявляємо завжди присутньою одиничну матрицю. Використовуючи чисельну форму (24.17), рівняння Дірака можна розгорнути у систему чотирьох диференціальних рівнянь першого порядку:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi_2}{\partial x} - i \frac{\partial \psi_2}{\partial y} + \frac{\partial \psi_1}{\partial z} - \frac{imc}{\hbar} \psi_4 + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_1}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial \psi_1}{\partial x} + i \frac{\partial \psi_1}{\partial y} - \frac{\partial \psi_2}{\partial z} + \frac{imc}{\hbar} \psi_3 + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_2}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial \psi_4}{\partial x} + i \frac{\partial \psi_4}{\partial y} + \frac{\partial \psi_3}{\partial z} + \frac{imc}{\hbar} \psi_2 + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_3}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial \psi_3}{\partial x} - i \frac{\partial \psi_3}{\partial y} - \frac{\partial \psi_4}{\partial z} - \frac{imc}{\hbar} \psi_1 + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi_4}{\partial t} &= 0. \end{aligned} \quad (24.19)$$

#### Вибір матриць

У зв'язку з побудовою рівняння Дірака нам зараз треба обговорити два питання. Перш за все з'ясуємо, чи обрані нами чотирирядні матриці визначаються однозначно. Відповідь на це питання є негативною. З загальної теорії канонічних перетворень відомо, що вигляд оператора фізичної величини визначається властивостями цієї величини лише з точністю до довільного унітарного перетворення. В даному разі це означає, що конкретний вибір матриць  $\alpha_k$  є неоднозначним і залишається довільним перетворення

$$\alpha_k' = S \alpha_k S^+, \quad (24.20)$$

де  $S$  — унітарна чотирирядна матриця. Цьому перетворенню операторів, як відомо, відповідає перетворення функцій  $\psi$ :

$$\psi' = S\psi. \quad (24.21)$$

Введемо за означенням матриці

$$\begin{aligned} \sigma_x &= -i \alpha_2 \alpha_3 & \rho_a &= -i \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \\ \sigma_y &= -i \alpha_3 \alpha_1 & \rho_b &= \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \\ \sigma_z &= -i \alpha_1 \alpha_2 & \rho_c &= \alpha_4. \end{aligned} \quad (24.22)$$

Введені матриці загального типу  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  та  $\rho_a, \rho_b, \rho_c$  володіють тими самими властивостями, що й конкретні матриці  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  та  $\rho_1$ ,

<sup>1</sup> Часто замість  $\alpha_4$  пишуть  $\beta$ .

$\rho_2, \rho_3$  ((24.11), (24.13)), незалежно від вибору матриць  $\alpha_k$ , які задовольняють умовам (24.6). Коли обрати певні матриці  $\alpha_k$  згідно з (24.17), то

$$\sigma_x = \rho_3 \sigma_1, \quad \sigma_y = \sigma_2, \quad \sigma_z = \rho_3 \sigma_3; \quad \rho_a = \rho_3, \quad \rho_b = \rho_1 \sigma_2, \quad \rho_c = \rho_2 \sigma_2,$$

коли ж, наприклад, за Діраком обрати замість (24.15) та (24.16)

$$\alpha'_1 = \rho_1 \sigma_1, \quad \alpha'_2 = \rho_1 \sigma_2, \quad \alpha'_3 = \rho_1 \sigma_3, \quad \alpha'_4 = \rho_3, \quad \alpha'_5 = \rho_2,$$

то перехід від штрихованих операторів до нештрихованих здійснюється за допомогою унітарної матриці

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (24.23)$$

а функції  $\psi'_1, \psi'_2, \psi'_3, \psi'_4$  виражаться через  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$  за такими формулами:

$$\psi'_1 = \frac{\psi_1 - \psi_4}{\sqrt{2}}, \quad \psi'_2 = \frac{\psi_2 + \psi_3}{\sqrt{2}}, \quad \psi'_3 = \frac{\psi_1 + \psi_4}{\sqrt{2}}, \quad \psi'_4 = \frac{\psi_2 - \psi_3}{\sqrt{2}}.$$

Рівняння (24.22) можна розв'язати відносно матриць  $\alpha_k$ , і ми одержимо загальний вираз матриць  $\alpha_k$  через матриці  $\rho$  та  $\sigma$ , не залежний від конкретного вибору:

$$\alpha_1 = \rho_a \sigma_x, \quad \alpha_2 = \rho_a \sigma_y, \quad \alpha_3 = \rho_a \sigma_z, \quad \alpha_4 = \rho_c, \quad \alpha_5 = \rho_b. \quad (24.24)$$

Під символами  $\rho_k, \sigma_k$  ми будемо розуміти певний числовий вибір матриць, а під символами  $\rho_a, \rho_b, \rho_c, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  матриці загального типу, що володіють необхідними властивостями.

Обговоримо дуже коротко питання про те, чому саме треба брати чотирирядні квадратні матриці, а не матриці іншого рангу. Зауважимо з цього приводу таке. Розглянемо чотири гіперкомплексні числа  $\alpha_k$ , які задовольняють співвідношенням антикомутації (24.6), всі можливі їх добутки (також і багатократні) та всі лінійні комбінації здобутих в такий спосіб гіперкомплексних чисел зі всякими комплексними коефіцієнтами. Ми одержимо множину елементів, у якій визначені операції додавання елементів та множення елементів між собою та на комплексні числа — тобто, як кажуть, матимемо деяку алгебру над полем комплексних чисел.

На основі алгебраїчних теорем<sup>1</sup> можна показати, що ранг  $n$  неприводимого матричного представлення даної системи гіперкомплексних чисел зв'язаний з числом  $h$  лінійно незалежних елементів даної алгебри формулою

$$h = n^2, \quad (24.25)$$

тобто маємо, що число  $h$  лінійно незалежних квадратних матриць рангу  $n$  дорівнює числу елементів цих матриць.

Визначення числа  $h$ , тобто побудова лінійно незалежних матриць шляхом перемноження матриць  $\alpha_k$ , показує, що таких матриць є 16 ( $h = 16$ ), отже, ранг неприводимого представлення  $n = 4$ .

Тривіальне узагальнення може бути одержане при переході до багаторядних матриць вигляду:

<sup>1</sup> Б. Л. Ван-дер-Верден, Метод теорії груп в квантовій механіці, ОНТИ, Харьков (1938), гл. II.

$$A_k = \begin{pmatrix} \alpha_k & 00 & \dots \\ 0 & \alpha_k & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (24.26)$$

І дальшій зміні  $A_k$  за допомогою унітарного перетворення, так щоб не було видно розпаду  $A_k$  на окремі матриці:

$$A_{k'} = SA_k S^+ \quad (24.27)$$

Це тривіальне узагальнення є єдино можливим<sup>1</sup>.

### § 25. Лорентц-інваріантність рівняння Дірака

Покладемо  $x = x_1$ ,  $y = x_2$ ,  $z = x_3$  та  $ict = x_0$  і запишемо перетворення Лорентца у вигляді

$$x'_l = \sum_{k=0}^3 a_{lk} x_k, \quad x_l = \sum_{k=0}^3 a_{kl} x'_k, \quad (25.1)$$

де дійсні числа  $a_{lk}$ , які є елементами матриці перетворення, зв'язані між собою умовами ортогональності перетворення:

$$\sum_{i=0}^3 a_{ik} a_{il} = \delta_{kl}, \quad \sum_{i=0}^3 a_{ki} a_{li} = \delta_{kl}. \quad (25.2)$$

Перепишемо хвильове рівняння Дірака:

$$c(\alpha_1 p_x + \alpha_2 p_y + \alpha_3 p_z) \psi + mc^2 \alpha_4 \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

підставивши явний вираз операторів складових імпульсу

$$p_{x_k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k} \quad (k = 1, 2, 3)$$

та домноживши всі члени на  $i/\hbar c$

$$\sum_{k=0}^3 \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \frac{imc}{\hbar} \alpha_4 \psi = 0, \quad (25.3)$$

де через  $\alpha_0$  позначено одиничну матрицю, помножену на уявну одиницю ( $i$ ). Оскільки, згідно з (25.1),

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_k} = \sum_{l=0}^3 a_{lk} \frac{\partial \psi}{\partial x'_l},$$

то, виконуючи перетворення Лорентца, одержимо з (25.3)

$$\sum_{l=0}^3 \sum_{k=0}^3 a_{lk} \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x'_l} + \frac{imc}{\hbar} \alpha_4 \psi = 0. \quad (25.4)$$

<sup>1</sup> Див. В. Паулі, Общие принципы волновой механики, ОГИЗ, Гостехиздат (1947), ч. II, § 2; Н. Н. Боголюбов и Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, ГИТТЛ, М. (1957), гл. I, § 6.

Припустимо тепер, що існує чотирирядна матриця  $S$  (взагалі кажучи, не унітарна), така, що

$$\sum_{k=0}^3 a_{lk} \alpha_k = S^+ \alpha_l S, \quad \alpha_4 = S^+ \alpha_4 S. \quad (25.5)$$

Тоді рівняння (25.4) за допомогою цієї матриці  $S$  можна записати так:

$$\sum_{l=0}^3 S^+ \alpha_l S \frac{\partial \psi}{\partial x'_l} + \frac{imc}{\hbar} S^+ \alpha_4 S \psi = 0. \quad (25.6)$$

Покладемо тепер

$$\psi' = S\psi \quad (25.7)$$

та застосуємо після цього до всіх членів рівняння оператор  $(S^+)^{-1}$  зліва. Остаточно одержимо

$$\sum_{k=0}^3 \alpha_k \frac{\partial \psi'}{\partial x'_k} + \frac{imc}{\hbar} \alpha_4 \psi' = 0. \quad (25.8)$$

Це рівняння за своєю формою збігається з рівнянням (25.3) з тими ж самими операторами  $\alpha$ , але новими є незалежні змінні, перетворені за Лорентцом, та хвильова функція  $(\psi'_1, \psi'_2, \psi'_3, \psi'_4)$ . Отже, якщо показати, що матриця  $S$  з потрібними властивостями (25.5) існує, то теорема про інваріантність рівняння Дірака відносно перетворення Лорентца буде повністю доведена.

Відмітимо зразу, що, як ми бачимо, при перетворенні Лорентца  $x \rightarrow x'$  хвильова функція теж перетворюється  $\psi \rightarrow \psi'$  за законом (25.7). Таким чином, хвильова функція в теорії Дірака, на відміну від теорії Шредингера, є не скаляром, а іншою геометричною величиною.

Перш ніж перейти до побудови матриці  $S$ , зробимо ще кілька технічних зауважень. У сучасній літературі є поширеним запис рівняння Дірака в дещо іншій формі. Коли ввести нові матриці

$$\gamma_k = -i\alpha_k \alpha_4 \quad (k = 1, 2, 3),$$

$$\gamma_4 = \alpha_4,$$

то рівняння Дірака легко переписується в такому вигляді:

$$\sum_{k=1}^4 \gamma_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \frac{mc}{\hbar} \psi = 0, \quad \text{де } x_4 = ict. \quad (25.9)$$

Матриці  $\gamma_k$  є ермітовими та задовольняють тим же співвідношенням, що і  $\alpha_k$  ( $k = 1, 2, 3, 4$ ). Далі, для того, щоб мати можливість оперувати з рівнянням, спряженим до рівняння (25.3) або (25.8), вкажемо, що підстановка типу

$$\psi' = \alpha \psi$$

є такою, що її коефіцієнтами служать рядки матриці  $\alpha$ , а під символом

$$\varphi' = \varphi \alpha$$

ми розуміємо підстановку, коефіцієнтами якої є колонки матриць  $\alpha$ . Звідси випливає, що комплексно спряженою величиною до  $\psi' = \alpha \psi$  буде  $\bar{\psi}' = \bar{\psi} \alpha^+$ .

Враховуючи ермітовість матриць  $\alpha$  рівняння, спряжене до рівняння Дірака (25.3), ми можемо тепер записати так:

$$\sum_{k=0}^3 \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_k} \alpha_k - \frac{imc}{h} \bar{\psi} \alpha_4 = 0. \quad (25.10)$$

Для того щоб записати рівняння, спряжене до (25.9), треба піти трохи довшим шляхом<sup>1</sup>. Напишемо рівняння, спряжене до рівняння Дірака в такому вигляді:

$$\sum_{k=1}^3 \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_k} \alpha_k - \frac{imc}{h} \bar{\psi} \alpha_4 + \frac{1}{c} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = 0$$

і підставимо сюди вирази  $\alpha_k$  через  $\gamma_k$ , одночасно вводячи  $x_4 = ict$ , в результаті одержимо:

$$\sum_{k=1}^3 \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_k} \gamma_k - \frac{mc}{h} \bar{\psi} \gamma_4 + \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_4} = 0.$$

Покладемо далі  $\psi^+ = i\bar{\psi}\gamma_4$ , або  $\bar{\psi} = -i\psi^+\gamma_4$ , тоді

$$\sum_{k=1}^4 \frac{\partial \psi^+}{\partial x_k} \gamma_k - \frac{mc}{h} \psi^+ = 0. \quad (25.9a)$$

Легко перевірити, що

$$\begin{aligned} \psi^+ \gamma_k \psi &= \bar{\psi} \alpha_k \psi \quad (k=1, 2, 3), \\ \psi^+ \gamma_4 \psi &= \bar{\psi} \alpha_0 \psi. \end{aligned}$$

В такий же спосіб, як і відносно рівняння (25.3), ми побачимо, що рівняння (25.9a) залишається інваріантним при перетворенні Лорентца, коли разом з перетворенням координат виконати перетворення над функцією

$$(\psi^+)' = \psi^+ S^{-1}.$$

Беручи до уваги, що з властивостей матриці  $S$  (25.5) та означення  $\gamma_4 = \alpha_4$  впливає, що  $S^+ \gamma_4 = \gamma_4 S^{-1}$ , ми одержимо

$$(\psi^+)' = \psi^+ S^{-1} = i\bar{\psi} \gamma_4 S^{-1} = i\bar{\psi} S^+ \gamma_4 = i\bar{\psi}' \gamma_4.$$

Таким чином, функція  $\psi^+$  зв'язана з функцією  $\psi$  в новій системі так само, як і в старій.

**Матриця  $S$  для перетворення Лорентца<sup>2</sup>**

Покажемо, що матриця  $S$  з необхідними властивостями існує та при нашому виборі  $\alpha_k$  має вигляд

$$S = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \gamma & \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\alpha} & \bar{\beta} \\ 0 & 0 & \bar{\gamma} & \bar{\delta} \end{pmatrix}, \quad S^+ = \begin{pmatrix} \bar{\alpha} & \bar{\gamma} & 0 & 0 \\ \bar{\beta} & \bar{\delta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & \gamma \\ 0 & 0 & \beta & \delta \end{pmatrix}, \quad (25.11)$$

<sup>1</sup> Див. П. А. М. Дірак, Квантовая механика. В. Паули, Общие принципы волновой механики, ОГИЗ (1947), ч. II, § 2. Наш виклад близький до даного В. А. Фоком. Див. В. А. Фок, Начала квантовой механики, Кубуч, Л., 1932 (ч. III).

<sup>2</sup> Див. В. А. Фок, Начала квантовой механики, Кубуч, Л., 1932 (ч. III).

де  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  — комплексні параметри, зв'язані між собою співвідношенням унімодулярності

$$\alpha\delta - \beta\gamma = 1. \quad (25.12)$$

Можна показати, що цих загальних властивостей вже досить, щоб задовольнити умову

$$S^+ \alpha_4 S = \alpha_4,$$

та що виконується рівність  $S^+ \alpha_5 S = \alpha_5$ .

Для доведення того, що для довільного перетворення Лорентца можна обрати параметри  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  (узагальнені параметри Келі—Клейна) так, щоб виконувались всі умови (25.5), візьмемо до уваги, що перетворення Лорентца та підстановки  $S$  утворюють відповідні групи. З властивостей групи випливає, що декілька послідовних перетворень можуть бути замінені одним перетворенням, яке теж є елементом цієї групи. Найбільш загальне перетворення Лорентца можна одержати як наслідок послідовного застосування перетворень частинного вигляду — ми можемо, наприклад, розглянути обертання координатної системи навколо осей  $x, y, z$  та відоме перетворення Лорентца:

$$z' = z, \quad y' = y, \quad x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad t' = \frac{t - \frac{v}{c^2} x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (25.13)$$

Підстановка  $S$  для загального випадку знайдеться як добуток операторів  $S_i$ , кожний з яких відповідає частинному перетворенню.

Розглянемо спершу обертання навколо осі  $z$ :

$$x'_1 = x_1 \cos \varphi - x_2 \sin \varphi, \quad x'_2 = x_1 \sin \varphi + x_2 \cos \varphi, \quad x'_3 = x_3, \quad x'_0 = x_0 \quad (25.14)$$

і покажемо, що цьому частинному перетворенню відповідають параметри

$$\alpha = e^{-\frac{i\varphi}{2}}, \quad \beta = 0, \quad \gamma = 0, \quad \delta = e^{\frac{i\varphi}{2}}, \quad (25.15)$$

при яких матриця  $S$  є діагональною:

$$S = \begin{pmatrix} e^{-\frac{i\varphi}{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{\frac{i\varphi}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{\frac{i\varphi}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-\frac{i\varphi}{2}} \end{pmatrix}. \quad (25.16)$$

Цю матрицю можна переписати так:

$$S_{(z)} = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \rho_3 \sigma_3 = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_z, \quad (25.17)$$

і, оскільки в даному випадку  $\beta = \gamma = 0$ , ми для  $S^+$  одержимо, за (25.11),

$$S_{(z)}^+ = \cos \frac{\varphi}{2} + i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_z. \quad (25.18)$$

З виразу (25.17) для  $S$  ми бачимо, що  $S$  та  $\rho_a$  комутують, тому вираз  $S^+ \alpha_i S$ , який ми хочемо обчислити, запишемо через матриці  $\rho$  та  $\sigma$ , тоді

$$S_{(z)}^+ \alpha_1 S_{(z)} = S_{(z)}^+ \rho_a \sigma_x S_{(z)} = \rho_a \left( \cos \frac{\varphi}{2} + i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_z \right) \sigma_x \left( \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_z \right) = \\ = \rho_a (\cos \varphi + i \sin \varphi \sigma_z) \sigma_x = \rho_a (\sigma_x \cos \varphi - \sigma_y \sin \varphi), \quad (25.19)$$

де використані властивості матриць  $\sigma$ . Далі, використовуючи (24.24), ми можемо знайдений результат записати так:

$$\alpha'_1 = S_{(z)}^+ \alpha_1 S_{(z)} = \alpha_1 \cos \varphi - \alpha_2 \sin \varphi. \quad (25.20)$$

Аналогічно одержуються рівності:

$$\alpha'_2 = S_{(z)}^+ \alpha_2 S_{(z)} = \alpha_1 \sin \varphi + \alpha_2 \cos \varphi, \quad \alpha'_3 = S_{(z)}^+ \alpha_3 S_{(z)} = \alpha_3, \quad \alpha'_0 = S_{(z)}^+ \alpha_0 S_{(z)} = \alpha_0. \quad (25.21)$$

Перетворені матриці  $\alpha'_k$  зв'язані з первісними  $\alpha_k$  так само, як перетворені координати  $x'_k$  з первісними  $x_k$ , тобто виконуються умови (25.5), що й треба було довести. В такий самий спосіб можна розглянути повороти навколо осей  $x$  та  $y$ . В першому випадку

$$x'_1 = x_1, \quad x'_2 = x_2 \cos \varphi - x_3 \sin \varphi, \quad x'_3 = x_2 \sin \varphi + x_3 \cos \varphi, \quad x'_0 = x_0$$

і відповідні параметри Келі—Клейна є

$$\alpha = \cos \frac{\varphi}{2}, \quad \beta = -i \sin \frac{\varphi}{2}, \quad \gamma = -i \sin \frac{\varphi}{2}, \quad \delta = \cos \frac{\varphi}{2},$$

а  $S_{(x)}$  записується у вигляді

$$S_{(x)} = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_x. \quad (25.22)$$

У другому випадку,

$$x'_1 = x_1 \cos \varphi + x_3 \sin \varphi, \quad x'_2 = x_2, \quad x'_3 = -x_1 \sin \varphi + x_3 \cos \varphi, \quad x'_0 = x_0$$

$$\alpha = \cos \frac{\varphi}{2}, \quad \beta = -\sin \frac{\varphi}{2}, \quad \gamma = \sin \frac{\varphi}{2}, \quad \delta = \cos \frac{\varphi}{2},$$

а

$$S_{(y)} = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_y. \quad (25.23)$$

Узагальнюючи здобуті формули<sup>1</sup>

$$S_{(x_k)} = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_{x_k}$$

на випадок обертання на кут  $\omega$  навколо осі з напрямними косинусами  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ , одержимо остаточно

$$S_{(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)} = \cos \frac{\omega}{2} - i \sin \frac{\omega}{2} (\lambda_1 \sigma_x + \lambda_2 \sigma_y + \lambda_3 \sigma_z). \quad (25.24)$$

Розглянемо тепер власне лорентцове перетворення, яке відповідає відносному рухові координатної системи вздовж осі  $x$ .

Це питання легко розглядається в термінах матриць  $\gamma_k$ . Дійсно, рух вздовж осі  $x = x_1$  відповідає повороту в площині  $(x_1, x_4)$ , але коли ми хочемо оперувати з дійсною часовою змінною  $ct$  замість уявної  $x_4 = ict$ , кут повороту треба вважати уявним  $\varphi = iu$ . Для того щоб скористатись з вже виведених формул, перепишемо (25.17) через матриці  $\gamma_k$ . На основі (24.22) маємо

<sup>1</sup>  $S_{(x_k)}$  можна на підставі означення експоненціальної функції та властивостей  $(\sigma_{x_k})^{2n} = 1, (\sigma_{x_k})^{2n+1} = \sigma_{x_k}$  записати і так:

$$S_{(x_k)} = \exp \left( -\frac{i\varphi}{2} \sigma_{x_k} \right).$$

$$S_{(z)} = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} \sigma_z = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} (-i \alpha_1 \alpha_2)$$

і, за визначенням матриць  $\gamma_k$ ,

$$S_{(z)} = \cos \frac{\varphi}{2} - i \sin \frac{\varphi}{2} (i \gamma_4 \gamma_1 \gamma_4 \gamma_2) = \cos \frac{\varphi}{2} + \sin \frac{\varphi}{2} \gamma_1 \gamma_2. \quad (25.25)$$

Для одержання формули, що відповідає повороту в площині  $(x_1, x_4)$ , треба в (25.25) замінити  $\gamma_2$  на  $\gamma_4$  і покласти  $\varphi = iu$ :

$$S = ch \frac{u}{2} + i \gamma_1 \gamma_4 sh \frac{u}{2}, \quad (25.26)$$

де, як відомо,

$$thu = \frac{v}{c}, \quad chu = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad shu = \frac{v}{c} / \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}.$$

Повернемося тепер до матриць, якими ми весь час оперуємо:

$$i \gamma_1 \gamma_4 = i (-i \alpha_4 \alpha_1 \alpha_4) = i (i \alpha_4^2 \alpha_1) = -\alpha_1.$$

Отже,

$$S_{(x)} = ch \frac{u}{2} - sh \frac{u}{2} \alpha_1, \quad (25.27)$$

у згоді із співвідношеннями (25.5), але матриця  $S_{(x)}$  вже не є унітарною.

Узагальнюючи формулу (25.27) на випадок руху системи зі швидкістю  $v = c \cdot thu$  в напрямку, визначеному напрямними косинусами  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ , матимемо

$$S_{(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)} = ch \frac{u}{2} - sh \frac{u}{2} (\lambda_1 \alpha_1 + \lambda_2 \alpha_2 + \lambda_3 \alpha_3). \quad (25.28)$$

Таким чином, показане існування матриці  $S$  з потрібними властивостями у всіх випадках, що доводить теорему про інваріантність рівняння Дірака відносно перетворення Лорентца.

Параметри Келі—Клейна, а з ними і матриця  $S$  визначаються для даного повороту лише з точністю до знаку. Ми записали формули так, щоб безмежно малому повороту відповідала матриця  $S$ , безмежно мало відмінна від  $+1$ .

Занотуємо ще важливу інваріантність відносно просторового відбиття:

$$x'_k = -x_k \quad (k = 1, 2, 3) \quad x'_0 = x_0,$$

тобто перетворень типу (25.1) з коефіцієнтами

$$a_{11} = a_{22} = a_{33} = -1, \quad a_{00} = 1, \quad a_{ik} = 0 \quad (k \neq i).$$

З умов (25.5) випливає, що

$$S^+ \alpha_i S = -\alpha_i \quad (i = 1, 2, 3).$$

$$S^+ \alpha_4 S = \alpha_4.$$

<sup>1</sup> З одержаних формул видно, що при повному обороті ( $\varphi = 2\pi$ ) матриця  $S$  не повертається до первісного значення  $+1$ , а переходить у  $-1$ . Ми маємо тут справу з двозначним (спіновим) представленням групи обертання. Ми не маємо можливості зупинитись на теоретико-груповому аналізі відповідних проблем. Див. Б. Л. Вандер-Верден, loc. cit. Г. Ю. Любарський, Теория групп и ее применения в физике, ГИЗ физ. мат. л-ры, М., 1958.

Цим умовам задовольняє

$$S_{\leftrightarrow} = \alpha_4.$$

Для інверсії часу, тобто  $x'_k = x_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ),  $x'_0 = -x_0$ , маємо, очевидно,

$$S^+ \alpha_k S = \alpha_k, \quad (k = 1, 2, 3, 4), \\ S^+ \alpha_0 S = -\alpha_0, \quad S = \alpha_0.$$

Вектор струму

Розглянемо величини

$$A_k = \bar{\psi} \alpha_k \psi, \quad k = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \quad (25.29)$$

які при нашому виборі матриць дорівнюють:

$$A_0 = i\bar{\psi}_1\psi_1 + i\bar{\psi}_2\psi_2 + i\bar{\psi}_3\psi_3 + i\bar{\psi}_4\psi_4, \quad A_3 = \bar{\psi}_1\psi_1 - \bar{\psi}_2\psi_2 + \bar{\psi}_3\psi_3 - \bar{\psi}_4\psi_4, \\ A_1 = \bar{\psi}_1\psi_2 + \bar{\psi}_2\psi_1 + \bar{\psi}_3\psi_4 + \bar{\psi}_4\psi_3, \quad A_4 = -\bar{\psi}_1\psi_4 + \bar{\psi}_2\psi_3 + \bar{\psi}_3\psi_2 - \bar{\psi}_4\psi_1, \\ A_2 = -i\bar{\psi}_1\psi_2 + i\bar{\psi}_2\psi_1 + i\bar{\psi}_3\psi_4 - i\bar{\psi}_4\psi_3, \quad A_5 = -i\bar{\psi}_1\psi_4 + i\bar{\psi}_2\psi_3 - i\bar{\psi}_3\psi_2 + i\bar{\psi}_4\psi_1. \quad (25.30)$$

Нагадаємо, що  $\alpha_0 = iI$ , де  $I$  — одинична матриця, і введемо ще одне позначення

$$A = \bar{\psi} I \psi = -iA_0.$$

При перетворенні Лорентца хвильова функція Дірака перетворюється за певним законом (визначеним з точністю до знака). Отже, чотирикомпонентна функція  $\psi(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$  є своєрідною геометричною величиною з цілком певними трансформаційними властивостями. Для характеристики цих властивостей дослідимо спочатку трансформаційні особливості величин  $A_k$ . Маємо

$$A'_l = \bar{\psi}' \alpha_l \psi' = \bar{\psi} S^+ \alpha_l S \psi = \sum_{k=0}^3 a_{lk} A_k \quad (l=0, 1, 2, 3) \quad (25.31)$$

і бачимо, що  $A_0, A_1, A_2, A_3$  перетворюються як компоненти чотиривимірного вектора. З другого боку, формули  $S^+ \alpha_4 S = \alpha_4$  та  $S^+ \alpha_5 S = \alpha_5$  приводять до висновку, що

$$A'_4 = A_4, \quad A'_5 = A_5, \quad (25.32)$$

тобто, що величини  $A_4$  та  $A_5$  є чотиривимірні інваріанти-скаляри. Запишемо тепер рівняння Дірака та спряжене до нього:

$$\sum_{k=0}^3 \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \frac{imc}{\hbar} \alpha_4 \psi = 0, \\ \sum_{k=0}^3 \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_k} \alpha_k - \frac{imc}{\hbar} \bar{\psi} \alpha_4 = 0.$$

Домножимо перше з цих двох рівнянь на  $\bar{\psi}$  зліва, а друге на  $\psi$  і додамо

$$\sum_{k=0}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} (\bar{\psi} \alpha_k \psi) = 0, \quad (25.33)$$

тобто

$$\frac{\partial A_1}{\partial x_1} + \frac{\partial A_2}{\partial x_2} + \frac{\partial A_3}{\partial x_3} + \frac{\partial A_0}{\partial x_0} = 0,$$

або

$$\frac{\partial A_1}{\partial x} + \frac{\partial A_2}{\partial y} + \frac{\partial A_3}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} = 0. \quad (25.34)$$

Інтегруючи це рівняння по деякому об'єму  $\tau$ , обмеженому поверхнею  $\sigma$ , одержимо

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\tau} A d\tau = -c \int_{\sigma} [A_1 \cos(n, x) + A_2 \cos(n, y) + A_3 \cos(n, z)] d\sigma. \quad (25.35)$$

Одержане рівняння є рівнянням неперервності. Дійсно, величина  $A$ , рівна

$$A = \bar{\psi}_1\psi_1 + \bar{\psi}_2\psi_2 + \bar{\psi}_3\psi_3 + \bar{\psi}_4\psi_4, \quad (25.36)$$

має зміст густини імовірності і виступає як аналог  $|\psi|^2$  теорії Шредінгера. Так і повинно бути, бо в теорії Шредінгера  $\psi$ -функція була скаляром, а в теорії Дірака  $\psi$ -функція є чотирикомпонентною величиною. Рівняння (25.35) можна записати в знайомій формі

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\tau} \bar{\psi} \psi d\tau = - \int_{\sigma} S_n d\sigma,$$

або

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\psi} \psi) + \text{div } \vec{S} = 0, \quad (25.37)$$

де через  $\bar{\psi} \psi$  записаний вираз (25.36), а 4-вектор  $\vec{S}$  має складові  $cA_k$ .

Ми бачимо, що згадані вище специфічні трансформаційні властивості  $\psi$ -функції Дірака забезпечують існування чотиривимірного вектора струму імовірності та додатно визначеної густини імовірності. Трансформаційний закон, за яким перетворюється  $\psi$ -функція Дірака, визначає особливий клас величин — спінори чотиривимірного простору. В зв'язку з тим, що деякі білінійні комбінації  $\psi$ , як ми бачили, перетворюються як компоненти 4-вектора, раніше ці величини називали напіввекторами або тензорами половинного рангу. Спінорами тривимірного простору називаються двокомпонентні величини, які перетворюються при просторовому обертанні за законом

$$\psi' = S\psi,$$

де  $S$  визначається формулою

$$S = \cos \frac{\omega}{2} - i \sin \frac{\omega}{2} (\lambda_1 \sigma_1^0 + \lambda_2 \sigma_2^0 + \lambda_3 \sigma_3^0),$$

у якій  $\sigma_i^0$  — розглянуті нами раніше дворядні матриці. З такими спінорами ми зустрічаємось у нерелятивістській квантовій механіці при врахуванні спіну електрона<sup>1</sup>.

«Спінорне числення», яке узагальнює звичайне тензорне, було розвинене Ван-дер-Верденом в зв'язку з дослідженням рівняння Дірака<sup>2</sup>,

<sup>1</sup> W. Pauli, Zs. f. Phys. 43, 601 (1927). Див. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Квантовая механика, § 54. Гостехиздат (1948).

<sup>2</sup> B. L. van der Waerden, Göttinger Nachr., 100 (1929).

але задовго до цього, незалежно від фізичних застосувань, а з точки зору геометричної, загальна теорія спінових у  $n$ -вимірному просторі була створена Е. Картаном<sup>1</sup>.

## § 26. Загальні проблеми. Рівняння Дірака при наявності поля

Для узагальнення рівняння Дірака, побудованого для вільної частинки, на випадок наявності електромагнітного поля, нам треба знову використати аналогію з класичною механікою.

В класичній релятивістській механіці гамільтонова функція для частинки із зарядом  $-e$  при наявності поля одержується з функції Гамільтона для вільної частинки шляхом заміни узагальнених імпульсів  $p_x, p_y, p_z$  на компоненти кількості руху  $P_x, P_y, P_z$ , рівні

$$P_x = p_x + \frac{e}{c} A_x, \quad P_y = p_y + \frac{e}{c} A_y, \quad P_z = p_z + \frac{e}{c} A_z, \quad (26.1)$$

де  $A_x, A_y, A_z$  — складові вектор-потенціалу електромагнітного поля, та додавання потенціальної енергії  $-e\varphi$ , де  $\varphi$  — скалярний потенціал. Зробимо відповідну побудову і в квантовій теорії, тобто запишемо гамільтоніан Дірака у вигляді

$$H = c[\alpha_1 P_x + \alpha_2 P_y + \alpha_3 P_z] + mc^2 \alpha_4 - e\varphi, \quad (26.2)$$

де

$$P_x = p_x + \frac{e}{c} A_x \text{ і т. д.}$$

при  $p_x = -ih \frac{\partial}{\partial x}$  і т. д.

Важливим теоретичним аргументом на користь обраної форми  $H$  є градієнтна інваріантність хвильового рівняння з гамільтоніаном (26.2). Градієнтна інваріантність рівнянь, які враховують наявність електромагнітного поля, є необхідним критерієм їх придатності. Як відомо, електромагнітні потенціали  $\vec{A}$  та  $\varphi$  визначаються з точністю до перетворення

$$\vec{A}' = \vec{A} + \text{grad } f, \\ \varphi' = \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t}, \quad f = f(x, y, z, t), \quad (26.3)$$

яке залишає поля  $\mathcal{E}$  та  $\mathcal{H}$  незмінними. Відносно цього перетворення повинно бути інваріантним і хвильове рівняння у випадку наявності полів. Ця вимога означає, що запровадження перетворення (26.3) може вести лише до унітарного перетворення всіх операторів, які входять у хвильове рівняння, та хвильових функцій. Сформульована вимога задовольняється для гамільтоніана (26.2).

Дійсно, нехай функція  $\psi$  задовольняє рівнянню

$$c \left[ \alpha_1 \left( -ih \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A_x \right) \psi + \dots \right] + mc^2 \alpha_4 \psi - e\varphi \psi - ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \quad (26.4)$$

<sup>1</sup> Див. Э. Картан. Теория спиноров, ИЛ (1947). Коли відмовитись від вимоги інваріантності відносно відбиття, можна побудувати для частинок з масою спокою, рівною нулеві, Лорентц-інваріантне рівняння з двокомпонентною функцією  $\psi$ . Таке рівняння описувало би нейтріно в той час, коли рівняння Дірака описує електрон. Див. А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, Квантовая электродинамика, Физматгиз (1959), § 9.

Розглянемо тепер рівняння

$$c \left\{ \alpha_1 \left[ -ih \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} \left( A_x + \frac{\partial f}{\partial x} \right) \right] \psi^* \dots \right\} + mc^2 \alpha_4 \psi^* - e \left( \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t} \right) \psi^* - ih \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = 0 \quad (26.5)$$

і покладемо

$$\psi^* = S^+ \psi,$$

де  $S$  — невідоме унітарне перетворення; тоді одержимо

$$c \left\{ \alpha_1 \left[ -ih \frac{\partial S^+}{\partial x} \psi - ih S^+ \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{e}{c} A_x S^+ \psi + \frac{e}{c} \frac{\partial f}{\partial x} S^+ \psi \right] \dots \right\} + mc^2 \alpha_4 S^+ \psi - e\varphi S^+ \psi + \frac{e}{c} \frac{\partial f}{\partial t} S^+ \psi - ih \frac{\partial S^+}{\partial t} \psi - ih S^+ \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0,$$

або

$$S^+ c \left\{ \alpha_1 \left[ -ih \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c} A_x \right] \dots \right\} S(S^+ \psi) + S^+ mc^2 \alpha_4 S(S^+ \psi) + S^+ (-e\varphi) S(S^+ \psi) - ih S^+ \frac{\partial}{\partial t} S(S^+ \psi) = 0, \quad (26.6)$$

при умові

$$-ih \frac{\partial S^+}{\partial x_i} + \frac{e}{c} \frac{\partial f}{\partial x_i} S^+ = 0 \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z, x_4 = t.$$

Звідси випливає, що

$$S^+ = e^{-\frac{ie}{hc} f}, \quad S = e^{\frac{ie}{hc} f}. \quad (26.7)$$

При цьому виборі  $S$  маємо, що градієнтному перетворенню відповідає унітарне перетворення операторів у хвильовому рівнянні та відповідне перетворення функцій, так що коли  $\psi$  задовольняє рівняння (26.4), то

$$\psi^* = S^+ \psi = e^{-\frac{ie}{hc} f} \psi \quad (26.8)$$

задовольняє рівняння (26.5), яке одержується після градієнтного перетворення потенціалів, що й треба було показати.

Оскільки вектор-потенціал перетворюється при перетворенні Лоренца так, як градієнт, а скалярний потенціал перетворюється, як  $-\frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t}$ , то рівняння

$$H\psi - ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0$$

з оператором Гамільтона (26.2) є лорентц-інваріантним. Крім того, як легко перевірити, залишається в силі рівняння неперервності (25.33).

Розглянемо рівняння руху, які випливають зі знайденої форми оператора Гамільтона при наявності поля. Ми маємо на меті перевірити, чи одержуються квантові рівняння руху за формою аналогічними до класичних, як це мало місце в теорії Шредингера. Виходимо з загального рівняння

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{i}{h} (HL - LH) \quad (26.9)$$

і будемо підставляти  $L = P_x, P_y, P_z, x, y, z$ .

Покладемо  $L = P_x = p_x + \frac{e}{c} A_x$ . Для обчислення  $\frac{dP_x}{dt}$  розглянемо дужку Пуассона:

$$[P_y, P_z] = \frac{i}{h} (P_y P_z - P_z P_y) = \frac{e}{c} \left( \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) = \frac{e}{c} \mathfrak{G}_x.$$

У такий же спосіб визначаються дужки Пуассона для інших пар складових кількості руху. На підставі цього одержуємо:

$$\begin{aligned} \frac{dP_x}{dt} &= \frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{ic}{h} [\alpha_2 (P_y P_x - P_x P_y) + \alpha_3 (P_z P_x - P_x P_z)] - \\ &- \frac{ie}{h} (\varphi P_x - P_x \varphi) = e \left( \frac{1}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) - e \alpha_2 \mathfrak{G}_z + e \alpha_3 \mathfrak{G}_y, \end{aligned}$$

або

$$\frac{dP_x}{dt} = -e (\alpha_2 \mathfrak{G}_z - \alpha_3 \mathfrak{G}_y) - e \mathfrak{G}_x. \quad (26.10)$$

З другого боку, покладаючи  $L = x, y, z$ , одержуємо зразу

$$\frac{dx}{dt} = \dot{x} = c\alpha_1, \quad \frac{dy}{dt} = \dot{y} = c\alpha_2, \quad \frac{dz}{dt} = \dot{z} = c\alpha_3. \quad (26.11)$$

За допомогою виразів для операторів  $x, y, z$  ми з (26.10) та аналогічних формул для інших складових одержуємо:

$$\begin{aligned} \frac{dP_x}{dt} &= -\frac{e}{c} (\dot{y} \mathfrak{G}_z - \dot{z} \mathfrak{G}_y) - e \mathfrak{G}_x = F_x, \\ \frac{dP_y}{dt} &= -\frac{e}{c} (\dot{z} \mathfrak{G}_x - \dot{x} \mathfrak{G}_z) - e \mathfrak{G}_y = F_y, \\ \frac{dP_z}{dt} &= -\frac{e}{c} (\dot{x} \mathfrak{G}_y - \dot{y} \mathfrak{G}_x) - e \mathfrak{G}_z = F_z, \end{aligned} \quad (26.12)$$

де  $F_x$  — оператори відповідних складових сили.

Ці рівняння за формою збігаються з класичними. Повернемося тепер до використаних нами рівнянь (26.11). Вони визначають оператори швидкості частинки, які не комутують між собою, не зв'язані в прямий і простий спосіб з операторами складових імпульсу, і власні значення кожного з них рівні  $\pm c$ . На перший погляд здається, що теорія в цьому разі приводить до парадоксального результату, бо виміряні на досліді значення швидкості не дорівнюють  $\pm c$ , а можуть приймати різні значення в інтервалі, обмеженому числами  $\pm c$ . Але в дійсності ніякого парадокса немає. Одержаний результат нерозривно зв'язаний з наявністю в теорії Дірака станів вільної частинки з від'ємною енергією. Ці обидва результати мають глибокий фізичний зміст в зв'язку з античастинками. Ці проблеми ми більш докладно обговоримо далі, а зараз підкреслимо лише факт, що формальні аналогії з класичною теорією обмежені і релятивістська квантова теорія веде до нових якісних наслідків не тільки у порівнянні з класичною теорією, але і у порівнянні з нерелятивістською квантовою механікою.

#### Момент кількості руху та спіні

Застосуємо тепер загальну формулу похідної від оператора по часу (26.9) до операторів  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ .

Для зручності обчислення дужок Пуассона оберемо оператор Дірака у формі, в якій фігуруватимуть матриці  $\rho$  та  $\sigma$ . Використовуючи формули (24.24), які дають вирази матриць  $\alpha_k$  через матриці  $\rho$  та  $\sigma$ , одержимо

$$H = c\rho_a (\sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z) + mc^2\rho_c - e\varphi. \quad (26.13)$$

Зважаючи на властивості матриць  $\rho$  та  $\sigma$ , ми тепер матимемо

$$\frac{d\sigma_x}{dt} = \frac{i}{h} (H\sigma_x - \sigma_x H) = \frac{ic}{h} \rho_a [(\sigma_y \sigma_x - \sigma_x \sigma_y) P_y + (\sigma_z \sigma_x - \sigma_x \sigma_z) P_z],$$

або

$$\frac{d\sigma_x}{dt} = \frac{2c}{h} \rho_a (\sigma_z P_y - \sigma_y P_z). \quad (26.14)$$

Повертаючись до матриць  $\alpha_k$ , ми, за допомогою (26.11), приходимо до виразу

$$\frac{h}{2} \frac{d\sigma_x}{dt} = -\dot{y} P_z + \dot{z} P_y. \quad (26.15)$$

В такий же спосіб одержуємо

$$\frac{h}{2} \frac{d\sigma_y}{dt} = -\dot{z} P_x + \dot{x} P_z$$

$$\frac{h}{2} \frac{d\sigma_z}{dt} = -\dot{x} P_y + \dot{y} P_x.$$

Праву частину (26.15) перепишемо так:

$$-\dot{y} P_z + \dot{z} P_y = -\frac{d}{dt} (y P_z - z P_y) + y \frac{dP_z}{dt} - z \frac{dP_y}{dt}.$$

Тоді, проробивши таку заміну і в рівняннях для  $\sigma_y$  та  $\sigma_z$ , одержимо

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (y P_z - z P_y + \frac{h}{2} \sigma_x) &= y F_z - z F_y, \\ \frac{d}{dt} (z P_x - x P_z + \frac{h}{2} \sigma_y) &= z F_x - x F_z, \\ \frac{d}{dt} (x P_y - y P_x + \frac{h}{2} \sigma_z) &= x F_y - y F_x, \end{aligned} \quad (26.16)$$

де оператори складових сили  $F_{x_i}$  визначені рівняннями (26.12).

Одержана теорема є аналогом класичної теореми моментів. Величинами, що мають зміст операторів складових моменту кількості руху, є

$$\begin{aligned} M_x &= y P_z - z P_y + \frac{h}{2} \sigma_x, \\ M_y &= z P_x - x P_z + \frac{h}{2} \sigma_y, \\ M_z &= x P_y - y P_x + \frac{h}{2} \sigma_z, \end{aligned} \quad (26.17)$$

і ми бачимо, що до операторів складових моменту кількості руху, визначених нами раніше в теорії Шредингера, додаються члени, які, відповідно, є операторами складових власного або спінового моменту кількості руху частинки. Ці додаткові спінові члени не мають ніякого аналога в класичній теорії. При переході до класичної теорії в рівності (26.15) зникають і ліва і права частини (бо в класичній теорії кількість руху пропорційна до швидкості і  $\hbar = 0$ ).

Завдяки векторіальним властивостям операторів  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  ми можемо говорити про вектор спіну із складовими

$$\frac{\hbar}{2} \sigma_x, \frac{\hbar}{2} \sigma_y, \frac{\hbar}{2} \sigma_z.$$

Оскільки власні значення операторів  $\sigma$  дорівнюють  $\pm 1$ , то власні значення операторів складових спінового моменту становлять  $\pm \frac{\hbar}{2}$ . Таким чином, рівняння Дірака приводить до існування спіну і описує частинки, для яких при вимірюванні проекції спіну одержуються значення  $\pm \frac{\hbar}{2}$ , або, в одиницях  $\hbar$ ,  $\pm \frac{1}{2}$ . Такими частинками є, зокрема, електрони<sup>2</sup>. В дальшому ми і будемо їх мати на увазі.

#### Кінетична енергія електрона

Відкидаючи у повному гамільтоніані член, що описує потенціальну енергію —  $e\phi$ , ми одержимо оператор

$$T = c(\alpha_1 P_x + \alpha_2 P_y + \alpha_3 P_z) + mc^2 \alpha_4, \quad (26.18)$$

або

$$T = c\rho_a(\sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z) + mc^2 \rho_c, \quad (26.19)$$

який ми розглядатимемо як оператор для кінетичної енергії. У класичній релятивістській механіці кінетична енергія визначається виразом

$$T = mc^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (26.20)$$

і для неї має місце рівняння

$$\frac{dT}{dt} = -e(x\mathcal{E}_x + y\mathcal{E}_y + z\mathcal{E}_z). \quad (26.21)$$

Побудуємо квантові рівняння руху для оператора  $T$  і покажемо, що з них випливає співвідношення, яке збігається за формою з (26.21) і, по-друге, що абсолютна величина власних значень цього оператора більша за  $mc^2$ , у згоді з (26.20). Для цього у рівнянні

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}(HT - TH)$$

підставимо

$$H = T - e\phi,$$

тоді одержимо

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{ie}{\hbar}(T\phi - \phi T) = e \left( \alpha_1 \frac{\partial A_x}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial A_y}{\partial t} + \alpha_3 \frac{\partial A_z}{\partial t} \right) + \\ + ec \left( \alpha_1 \frac{\partial \phi}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial \phi}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial \phi}{\partial z} \right), \end{aligned}$$

або, на підставі (26.11),

$$\frac{dT}{dt} = -e(x\mathcal{E}_x + y\mathcal{E}_y + z\mathcal{E}_z),$$

<sup>1</sup> Зауважимо, що перша послідовна релятивістська теорія електрона зі спіном в рамках класичної механіки була розроблена Я. І. Френкелем у 1926 році. Zs. f. Phys., 37, 243 (1926).

<sup>2</sup> Як буде видно з дальшого, рівняння Дірака описує електрон та позитрон. Відкриття антипротона говорить за те, що рівняння Дірака, можливо, придатне для опису вільного протона, але це остаточно ще не з'ясоване.

що точно збігається за виглядом з (26.21). Складемо тепер оператор  $T^2$ , використовуючи вираз  $T$  (26.19) та властивості матриць  $\sigma$ ,  $\rho$ :

$$T^2 = m^2 c^4 + c^2 P^2, \quad (26.22)$$

де введений для зручності самоспряжений оператор  $P$  дорівнює

$$P = \sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z. \quad (26.23)$$

Якщо позначити власні значення оператора  $cP$  через  $cP'$ , то власні значення оператора  $T^2$  можна буде записати так:

$$T'^2 = m^2 c^4 + c^2 P'^2,$$

звідки

$$T' = \pm mc^2 \sqrt{1 + P'^2/m^2 c^2}. \quad (26.24)$$

Отже, дійсно,

$$|T'| > mc^2.$$

На протилежність класичній релятивістській механіці, де у відповідній формулі для кінетичної енергії обирається знак плюс перед радикалом, ми повинні врахувати обидва знаки.

Дійсно, припустимо, що  $T'$  є власне значення оператора кінетичної енергії та  $\psi$  — відповідна власна функція

$$c(\alpha_1 P_x + \alpha_2 P_y + \alpha_3 P_z)\psi + mc^2 \alpha_4 \psi = T'\psi \quad (26.25)$$

і розглянемо функцію  $\psi^* = \alpha_5 \psi$ ; підставимо цю функцію в рівняння (26.25):

$$T\psi^* = T\alpha_5 \psi = -\alpha_5 T\psi = -\alpha_5 T'\psi = -T'\alpha_5 \psi.$$

Отже, маємо, що

$$T\psi^* = -T'\psi^*, \quad (26.26)$$

тобто —  $T'$  є теж власним значенням оператора  $T$ .

Ми одержали нові важливі результати, які є специфічним здобутком релятивістської квантової механіки. Це є, по-перше, встановлення існування власного моменту кількості руху електрона — спіну, по-друге, зафіксована рівняннями (26.11) відсутність безпосереднього, аналогічного класичному, зв'язку між операторами компонент швидкості та відповідними операторами компонент імпульсу і рівність власних значень операторів складових швидкості  $\pm c$ , і, нарешті, щойно доведене існування від'ємних власних значень кінетичної енергії.

Якщо наявність спіну не викликає, на перший погляд, труднощів у фізичному розумінні, хоча б тому, що аналіз спектроскопічних даних ще до створення теорії Дірака привів Уленбека та Гаудсмита до гіпотези про спін електрона<sup>1</sup> і відповідне узагальнення рівняння Шредінгера для врахування спіну було виконане Паулі<sup>2</sup> (див. далі), то у всякім разі два останні факти, здобуті теорією Дірака, викликали в свій час найбільш утруднення у фізичному тлумаченні. Але, як з'ясувалося, саме у цих пунктах зосереджений глибокий фізичний зміст і те, що вважалося на перших кроках незрозумілим недоліком теорії Дірака, виявилось одним з найбільш фундаментальних і фізично найглибших її досягнень.

Розглянемо більш детально питання про оператори швидкості та

<sup>1</sup> G. E. Uhlenbeck a S. Gaudsmit, Die Naturwissenschaft, 13, 953 (1925); Nature 117, 264 (1926). Незалежно ця гіпотеза висловлювалась F. R. Bichowsky a H. C. Urey, Proc. Nat. Acad. Sci. 12, 80 (1926).

<sup>2</sup> W. Pauli, Zs. f. Phys. 43, 60 (1927).



зв'язок формул (26.11) зі станами від'ємної енергії. Нехай маємо вільний електрон, що описується гамільтоніаном:

$$H = c \sum_{k=1}^3 \alpha_k p_k + m c^2 \alpha_4 = c \sum_{k=1}^3 \alpha_k p_k + \alpha_4 \varepsilon_0; \quad (26.26)$$

імпульс електрона є інтегралом руху і комутує з  $H$ , але оператор швидкості  $\vec{c}\alpha$  ( $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ) не комутує з  $H$ . Дійсно,

$$H\alpha_k + \alpha_k H = 2c p_k \quad (k = 1, 2, 3).$$

Покладемо

$$2p_k = H p_k H^{-1} + H^{-1} p_k H,$$

тоді бачимо, що

$$H(\alpha_k - c p_k H^{-1}) + (\alpha_k - c p_k H^{-1})H = 0. \quad (26.27)$$

Отже, оператор

$$\eta_k = \alpha_k - c p_k H^{-1}$$

антикомутує з  $H$ . Пригадаємо тепер, що для оператора, явно не залежного від часу, квантові рівняння руху мають вигляд

$$\frac{dL}{dt} = \frac{i}{\hbar} (HL - LH).$$

Це рівняння можна проінтегрувати, оскільки  $H$  є інтегралом руху<sup>1</sup>

$$L(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} L e^{\frac{i}{\hbar} H t}, \quad (26.28)$$

як ми знаємо з загальної теорії (§ 7). Коли  $L$  комутує з оператором Гамільтона, то  $L(t) = L$ . Коли ж  $L$  антикомутує з  $H$ , то ми одержуємо

$$L(t) = \exp\left(-\frac{2i}{\hbar} H t\right) L = L \exp\left(\frac{2i}{\hbar} H t\right), \quad (26.29)$$

бо  $L$  антикомутує зі всіма непарними степенями  $H$  і комутує зі всіма його парними степенями. Таким чином, оператор, який антикомутує з оператором енергії, залежить від часу в чисто коливний спосіб.

Застосуємо цей результат до оператора  $\eta_k$ . Тоді

$$c\alpha_k = c^2 p_k H^{-1} + c\eta_k \cdot \exp\left(\frac{2i}{\hbar} H t\right), \quad (26.30)$$

тобто складова швидкості є сумою двох операторів. Перша складова  $c^2 p_k H^{-1}$  відповідає звичайному зв'язку з імпульсом<sup>2</sup> і може бути названою, за Шредінгером<sup>3</sup>, «макрошвидкістю», а друга коливна частина — «мікрошвидкістю». Перша складова є швидкість, що відповідає трансляційному рухові. Дійсно, оскільки ми завжди маємо справу з середнім значенням швидкості частинки з додатною енергією по короткому проміжку часу, то при його обчисленні коливна частина дає нуль і експериментально спостереженим значенням швидкості відповідатиме лише оператор «макрошвидкості».

Інтегруючи співвідношення

$$\frac{dx_k}{dt} = c\alpha_k,$$

<sup>1</sup> Ми вживаємо, як і раніше для гейзенбергівського представлення операторів, позначення:  $L_t$  або  $L(t)$ .

<sup>2</sup>  $c^2 p_k H^{-1} = c^2 H^{-1} p_k$ .

<sup>3</sup> E. Schrödinger, Sitz. Preuss. Akad., XXIV (1930).

ми одержимо, відповідно, для оператора координати

$$x_k(t) = x_k + c^2 p_k H^{-1} t - i\eta_k c\hbar \frac{H^{-1}}{2} e^{\frac{2i}{\hbar} H t}, \quad (26.31)$$

де останній член описує додатковий «мікрорух» електрона (Zitterbewegung), наявність якого обумовлює спін електрона.

Для ілюстрації зв'язку цього «мікроруху» з наявністю станів з від'ємною енергією введемо знаковий оператор (визначений в просторі імпульсів):

$$\Lambda = \frac{\sum \alpha_k p_k + \alpha_4 m c}{\sqrt{m^2 c^2 + P^2}} = |H|^{-1} H = H |H|^{-1}, \quad (26.32)$$

з власними значеннями  $\pm 1$ , які визначають знак власних значень  $H$ . Оператори  $\Lambda$  та  $H$  мають спільні власні функції. Отже, коли  $\psi_w$  є власною функцією  $H$  для власного значення  $w$  (для розглядуваного випадку вільного електрона  $w = T$ ), то

$$\Lambda \psi_w = H |H|^{-1} \psi_w = \frac{1}{|w|} H \psi_w = \frac{w}{|w|} \psi_w. \quad (26.33)$$

Власне значення оператора  $\Lambda$  дорівнює  $\Lambda_w = +1$ , коли  $w > 0$ , та  $\Lambda_w = -1$ , коли  $w < 0$ . Оператор  $\Lambda$  є самоспряженим і унітарним  $\Lambda^+ = \Lambda$ ,  $\Lambda^+ = \Lambda^{-1}$ , бо  $\Lambda^2 = 1$ , і це означає, що  $\Lambda = \Lambda^{-1}$ .

Розглянемо деякий оператор  $L$  і підрахуємо матричні елементи оператора

$$\Lambda L \Lambda^{-1} = \Lambda L \Lambda, \quad (26.34)$$

вважаючи для простоти спектр  $H$  дискретним та використовуючи діагональність матриці  $\Lambda$ :

$$(\Lambda L \Lambda)_{w_1, w_2} = \sum_{w_3, w_4} \Lambda_{w_1, w_3} L_{w_3, w_4} \Lambda_{w_4, w_2} = \Lambda_{w_1} \Lambda_{w_2} L_{w_1, w_2}, \quad (26.35)$$

де  $\Lambda_{w_1} = 1$ , коли  $w_1 > 0$ , та  $\Lambda_{w_1} = -1$ , коли  $w_1 < 0$ . Отже, матричні елементи оператора  $(\Lambda L \Lambda)$  збігаються з елементами оператора  $L$  для станів, які відносяться до одного і того самого знака енергії та протилежні за знаком для станів різного типу відносно знаків енергії. Звідси випливає, що оператор

$$L_a = \frac{1}{2} (L + \Lambda L \Lambda) \quad (26.36)$$

має відмінні від нуля матричні елементи тільки для станів одного і того ж типу і ці елементи рівні відповідним елементам  $L$ , у той час, коли оператор

$$L_b = \frac{1}{2} (L - \Lambda L \Lambda) \quad (26.37)$$

має відмінні від нуля матричні елементи в протилежному випадку — коли стани відносяться до різних типів.

Отже, кожний оператор  $L$  можна записати у вигляді суми «парної» частини  $L_a$  та «непарної»  $L_b$ :

$$L = L_a + L_b.$$

<sup>1</sup> Див. більш докладно В. Паулі, Общие принципы волновой механики, ОГИЗ, Гостехиздат (1947), ч. II, § 2.

У випадку оператора швидкості, розглянутого вище,  $L = c\vec{\alpha}(c\alpha_1, c\alpha_2, c\alpha_3)$ :

$$\Lambda \vec{\alpha} \Lambda = \frac{1}{|H|^2} H \vec{\alpha} H = -\frac{H^2}{|H|^2} \vec{\alpha} + \frac{2cH}{|H|^2} \vec{p} = -\vec{\alpha} + 2cH^{-1} \vec{p}, \quad (26.38)$$

бо  $\vec{\alpha}$  комутує з  $|H|$ , який не містить матриць  $\alpha$  ( $P^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ ), та має місце співвідношення  $H\vec{\alpha} + \vec{\alpha}H = 2c\vec{p}$ . Побудувавши «парну» частину оператора  $\vec{\alpha}$ :

$$\vec{\alpha}_a = \frac{1}{2}(\vec{\alpha} + \Lambda \vec{\alpha} \Lambda) = cH^{-1} \vec{p}, \quad (26.39)$$

бачимо, що вона визначає середню швидкість, або, як ми казали, — макрешвидкість. Колива ж частина швидкості співпадає з «непарною» частиною  $\vec{\alpha}_b$ , відмінні від нуля матричні елементи якої відповідають переходам між станами різного типу. Виключити з теорії від'ємні значення енергії здавалося можливим (Шредінгер), приводячи у відповідність фізичним величинам лише «парні» частини операторів. Але такий підхід вдається реалізувати лише у випадку вільної частинки; при наявності зовнішніх полів така теорія не може бути сформульованою у лорентц-інваріантний спосіб. Просте ігнорування станів з від'ємною кінетичною енергією неможливе в зв'язку з необхідністю розгляду повної системи власних функцій операторів. Як практичний приклад, можна привести теорію збурень, де правильні результати у вищих наближеннях одержуються лише тоді, коли — при розгляді переходів у проміжні стани — стани з від'ємною енергією треба враховувати рівноправно зі станами з додатною енергією.

Таким чином, стани з від'ємною енергією повинні мати хоч і не безпосередній, але цілком певний фізичний зміст. Цей зміст з'ясується в зв'язку з античастинками, а в нашому конкретному випадку в зв'язку з позитронами. Дірак подав роз'яснення цього питання ще до експериментального відкриття позитрона, останнє остаточно підтвердило правильність теорії.

#### Перетворення зарядового спряження. Позитрони

Встановимо зараз відповідність між станами від'ємної енергії частинок з зарядом  $-e$  і станами додатної енергії частинок з зарядом  $+e$  та тою самою масою. Розглянемо рівняння Дірака при наявності поля

$$c \sum_{i=1}^3 \alpha_i \left( -ih \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{e}{c} A_i \right) \psi + mc^2 \alpha_4 \psi - e\varphi \psi - ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \quad (26.40)$$

і запишемо, спряжене до нього,

$$c \sum_{i=1}^3 \left( ih \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{e}{c} A_i \right) \bar{\psi} \alpha_i + mc^2 \bar{\psi} \alpha_4 - e\varphi \bar{\psi} + ih \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = 0. \quad (26.41)$$

Запровадимо функцію

$$\begin{aligned} \psi' &= \alpha_4 \psi \\ \bar{\psi} &= \bar{\psi}' \alpha_4, \end{aligned} \quad (26.42)$$

підстановка якої у (26.41) дає

$$c \sum_{i=1}^3 \left( ih \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{e}{c} A_i \right) \bar{\psi}' \alpha_i \alpha_4 + mc^2 \bar{\psi}' \alpha_4 \alpha_4 - e\varphi \bar{\psi}' \alpha_4 + ih \frac{\partial \bar{\psi}'}{\partial t} \alpha_4 = 0,$$

або, завдяки властивостям матриць  $\alpha$ ,

$$c \sum_{i=1}^3 \left( -ih \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{e}{c} A_i \right) \bar{\psi}' \alpha_i \alpha_4 + mc^2 \bar{\psi}' \alpha_4 \alpha_4 - e\varphi \bar{\psi}' \alpha_4 + ih \frac{\partial \bar{\psi}'}{\partial t} \alpha_4 = 0.$$

Помножаючи на  $\alpha_4$  справа, одержимо

$$c \sum_{i=1}^3 \left( -ih \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{e}{c} A_i \right) \bar{\psi}' \alpha_i + mc^2 \bar{\psi}' \alpha_4 - e\varphi \bar{\psi}' + ih \frac{\partial \bar{\psi}'}{\partial t} = 0. \quad (26.43)$$

Введемо тепер унітарну неермітову матрицю  $G$ , визначену так, що

$$\alpha_i^t = -G \alpha_i G^{-1}, \quad (26.44)$$

де  $\alpha_i^t$  — транспоновані матриці Дірака, та нові функції

$$\psi^G = G^{-1} \bar{\psi}'. \quad (26.45)$$

У цих нових функціях рівняння (26.43) матиме вигляд

$$c \sum_{i=1}^3 \alpha_i^t \left( -ih \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{e}{c} A_i \right) G \psi^G + mc^2 \alpha_4^t G \psi^G - e\varphi G \psi^G + ih G \frac{\partial \psi^G}{\partial t} = 0.$$

Застосовуючи зліва оператор  $G^{-1}$  і використовуючи співвідношення  $G^{-1} \alpha_i^t = -\alpha_i G^{-1}$ , після зміни знаку всіх членів рівняння одержимо:

$$c \sum_{i=1}^3 \alpha_i \left( -ih \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{e}{c} A_i \right) \psi^G + mc^2 \alpha_4 \psi^G + e\varphi \psi^G - ih \frac{\partial \psi^G}{\partial t} = 0. \quad (26.46)$$

Останнє рівняння легко порівняти з (26.40) і побачити, що  $\psi^G$  описує частинку, заряд якої протилежний до заряду частинки, яка описується функцією  $\psi$  (рівняння (26.40)). Можна переконатися в тому, що при застосуванні операції зарядового спряження (26.45) до хвильових функцій Дірака чотирирівимірний вектор струму та заряду змінює знак.

Існування станів з від'ємною енергією у безпосередньому розумінні приводить до труднощів, які можна бачити на прикладі так званого парадокса Клейна<sup>1</sup>. Реальні вільні електрони мають завжди додатну енергію, і відповідні їх стани є стабільними. Розглянемо, однак, до чого приводить явище проходження частинок крізь потенціальний бар'єр, коли враховувати стани з від'ємною кінетичною енергією. Нехай в одновимірному випадку електростатична потенціальна енергія має хід, зображений на рис. 25, де  $W$  означає повну енергію.

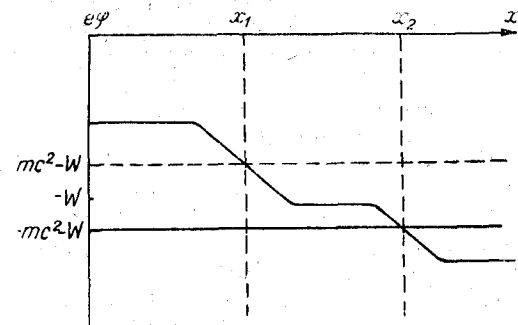


Рис. 25.

<sup>1</sup> O. Klein, Zs. f. Phys., 52, 157 (1929).

Маємо:

$$\begin{aligned} W + e\varphi > mc^2 & \quad x < x_1, \\ mc^2 > W + e\varphi > -mc^2 & \quad x_1 < x < x_2, \\ W + e\varphi < -mc^2 & \quad x > x_2. \end{aligned}$$

За класичною механікою, електрон не може бути в області  $x_1 < x < x_2$ , бо в цій області його імпульс

$$p(x) = \left[ \frac{(W + e\varphi)^2}{c^2} - m^2 c^2 \right]^{1/2}$$

стає уявним, отже, перехід з області  $x < x_1$  до області  $x > x_2$  в класичній механіці неможливий. В квантовій теорії цей перехід не є забороненим завдяки тунельному ефекту. Підкреслимо, що відміна від нерелятивістської теорії тунельного ефекту полягає в тому, що релятивістський імпульс залишається дійсним не тільки тоді, коли  $W + e\varphi > mc^2$ , але і тоді, коли  $W + e\varphi < -mc^2$ . Отже, парадокс Клейна полягає в можливості переходу електрона зі стану з додатною кінетичною енергією до стану з від'ємним власним значенням оператора  $T$ , при тому самому значенні повної енергії  $W$ .

Роз'яснення цього положення та фізична інтерпретація станів з від'ємною кінетичною енергією дала теорія «дірок» Дірака<sup>1</sup>. Те, що електрони з від'ємними кінетичними енергіями не спостерігаються, а спостерігаються позитрони з додатними енергіями, пояснюється цією теорією, створеною за два роки до експериментального відкриття позитрона.

Суть теорії «дірок» полягає у відповідному означенні «вакууму» як стану з мінімальною енергією серед станів, для яких кількість частинок в кожному індивідуальному стані задовольняє принципу Паулі, тобто тій умові, що кількість частинок у кожному невиродженому стані може бути або 0 або 1 (квантування за Фермі—Діраком див. далі розділ X).

Таким чином, під вакуумом треба розуміти такий стан, у якому всі рівні від'ємної енергії від  $-mc^2$  до  $-\infty$  (для вільного електрона) є зайнятими. Відповідні стани з додатною енергією у вакуумному стані є вільними.

Вакуум є станом початку відліку для заряду, енергії та імпульсу. Під впливом зовнішнього поля, яке надає енергію  $> 2mc^2$ , електрон може перейти зі стану від'ємної енергії до стану з додатною енергією. В цьому випадку у фоні електронів з від'ємною енергією утворюється вакансія — дірка. Парадокс Клейна знаходить тепер просте розв'язання. В нормальному стані електрони з додатною енергією не можуть перейти в стани від'ємної енергії, бо останні всі зайняті. Перехід стає можливим лише при наявності дірки.

Коли один з електронів з енергією  $W_e = -|T'|$  та імпульсом  $\vec{p}_e$  вилучається, то вся система набуває, згідно з означенням вакууму, відмінні від нуля заряд, енергію та імпульс:

$$W_p = -W_e = |T'|, \quad e_p = -e_e, \quad \vec{p}_p = -\vec{p}_e. \quad (26.45)$$

Дірка у фоні електронів з від'ємною енергією володіє додатною енергією та додатним зарядом; а її імпульс та спін протилежні до імпульсу та спіну електрона з відповідною від'ємною енергією — дірка у фоні електронів відповідає позитрону.

<sup>1</sup> П. А. М. Дірака, Основы квантовой механики, М.—Л. (1937); Принципы квантовой механики, Физматгиз (1960).

Відповідно, перехід електрона із стану з від'ємною енергією в стан з додатною енергією інтерпретується як народження пари: електрона та позитрона. Обернений процес репрезентує анігіляцію пари. Утворення пар було одним з найбільш блискучих прогнозів теорії. Теорія дірок веде до дальшого поглибленого вивчення фізичних властивостей вакууму. Так, при наявності зовнішнього поля (наприклад, кулонівського поля ядра) рівні від'ємної енергії відрізняються від відповідних рівнів для вільного електрона. Це веде до того, що деякі рівні від'ємної енергії виявляються вільними, а деякі рівні додатної енергії заповненими — з'являється певна кількість пар. Утворені пари аналогічні, в певній мірі, диполям, що виникають при поляризації діелектрика у зовнішньому полі. Поляризація вакууму зв'язана з цілим рядом ефектів, які мають фізичний сенс і виявлені експериментально (зсув рівнів атомних електронів, аномальний магнітний момент електрона і т. д.). Ми не будемо зараз обговорювати ці проблеми більш детально, маючи на увазі спеціальні джерела<sup>1</sup>.

Зауважимо лише таке. Теорія дірок дала блискучі передбачення та згоду з досвідом, але формулювання теорії не є симетричним відносно частинок та античастинок; саме уявлення про безмежно заселений фон частинок з від'ємною енергією є метафізичним та незадовільним<sup>2</sup>.

Процеси народження та знищення пар частинки-античастинки описуються сучасною загальною квантовою теорією поля. В цій теорії процес народження пари безпосередньо інтерпретується як народження (сумісне) додатно та від'ємно заряджених двох частинок без зв'язку з концепцією дірок. Античастинки при цьому можуть описуватись хвильовою функцією, зв'язаною з функцією частинки перетворенням зарядової спряженості. У теорії квантованих полів, зокрема в теорії квантованого спінорного поля, труднощів з від'ємними рівнями немає і вся теорія набуває рис послідовності і чіткості.

## § 27. Рівняння другого порядку. Рівняння Паулі Криволінійні координати

### Ітероване рівняння Дірака

Запишемо рівняння Дірака для вільного електрона у вигляді

$$\sum_{k=1}^3 \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \frac{imc}{h} \alpha_4 \psi + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \quad (27.1)$$

і застосуємо зліва до обох боків рівняння оператор

$$-\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{l=1}^3 \alpha_l \frac{\partial}{\partial x_l} + \frac{imc}{h} \alpha_4. \quad (27.2)$$

Зберігаючи порядок дій операторів  $\alpha_i$ , ми одержимо

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \sum_{l=1}^3 \sum_{k=1}^3 \alpha_l \alpha_k \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_k} + \frac{imc}{h} \sum_{k=1}^3 (\alpha_k \alpha_4 + \alpha_4 \alpha_k) \frac{\partial \psi}{\partial x_k} - \frac{m^2 c^2}{h^2} \psi = 0,$$

<sup>1</sup> Зараз є ряд прекрасних книг з теорії квантованих полів, частину яких ми цитуємо.

<sup>2</sup> Див. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ (1956), § 11—12; ГИТТЛ (1940), § 19.

або, симетризуючи,

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \sum_{l=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{1}{2} (\alpha_l \alpha_k + \alpha_k \alpha_l) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_k} + \frac{imc}{h} \sum_{k=1}^3 (\alpha_k \alpha_4 + \alpha_4 \alpha_k) \frac{\partial \psi}{\partial x_k} - \frac{m^2 c^2}{h^2} \psi = 0. \quad (27.3)$$

Звідси, користуючись властивостями матриць  $\alpha_i$ , маємо

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \Delta \psi - \frac{m^2 c^2}{h^2} \psi. \quad (27.4)$$

Розглянемо тепер рівняння Дірака при наявності електромагнітного поля<sup>1</sup>:

$$\sum_{k=1}^3 \alpha_k \left( \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{ie}{hc} A_k \right) \psi + \frac{imc}{h} \alpha_4 \psi - \frac{ie}{hc} \varphi \psi + \frac{1}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \quad (27.5)$$

Застосуємо тепер зліва оператор

$$-\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \alpha_k \left( \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{ie}{hc} A_k \right) + \frac{imc}{h} \alpha_4 + \frac{ie}{hc} \varphi \quad (27.6)$$

і одержимо

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \frac{ie}{hc^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \psi + \frac{ie}{hc^2} \varphi \frac{\partial \psi}{\partial t} - \sum_{k=1}^3 \frac{\alpha_k}{c} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t \partial x_k} - \sum_k \alpha_k \frac{ie}{hc^2} \frac{\partial A_k}{\partial t} \psi - \\ & - \frac{ie}{hc^2} \sum_k \alpha_k A_k \frac{\partial \psi}{\partial t} + \sum_k \frac{\alpha_k}{c} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t \partial x_k} + \frac{ie}{hc^2} \sum_k \alpha_k A_k \frac{\partial \psi}{\partial t} + \\ & + \sum_k \left( \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{ie}{hc} A_k \right)^2 \psi + \sum_{k,l} \alpha_l \alpha_k \left( \frac{\partial}{\partial x_l} + \frac{ie}{hc} A_l \right) \left( \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{ie}{hc} A_k \right) \psi - \\ & - \frac{ie}{hc} \sum_k \alpha_k \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \psi - \frac{ie}{hc} \sum_k \alpha_k \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x_k} - \frac{ie}{hc} \sum_k \alpha_k \frac{ie}{hc} A_k \varphi \psi - \\ & - \frac{m^2 c^2}{h^2} \psi + \frac{ie}{hc} \sum_k \alpha_k \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + \left( \frac{ie}{hc} \right)^2 \sum_k \alpha_k A_k \varphi \psi + \\ & + \frac{e^2}{h^2 c^2} \varphi^2 \psi + \frac{ie}{hc^2} \varphi \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \end{aligned}$$

Після зведення подібних членів та використання властивостей матриць  $\alpha$  та співвідношень (24.22) рівняння значно спрощується:

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \frac{2ie}{hc^2} \varphi \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{ie}{hc} (\vec{\alpha} \vec{\mathcal{E}}) \psi - \frac{e}{hc} (\vec{\sigma} \vec{\mathcal{H}}) + \frac{ie}{hc^2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \psi + \frac{e^2}{h^2 c^2} \varphi^2 \psi -$$

<sup>1</sup> За допомогою матриць  $\gamma_k$  це рівняння можна записати так:

$$\sum_{k=1}^4 \gamma_k \left( \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{ie}{hc} \Phi_k \right) \psi + \frac{mc}{h} \psi = 0,$$

де  $\Phi_k$  — компоненти чотиривимірного потенціалу.

$$-\frac{m^2 c^2}{h^2} \psi + \sum_k \left( \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{ie}{hc} A_k \right)^2 \psi = 0, \quad (27.7)$$

де ми використали вирази електричного та магнітного полів через потенціали.

Якщо розкрити останній вираз у одержаній формулі та прийняти до уваги умову калібровки потенціалів за Лорентцом:

$$\text{div } \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0,$$

то одержані рівняння другого порядку можна ще записати так:

$$\begin{aligned} & -\Delta \psi + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \frac{2ie}{hc} \left( \vec{A} \text{ grad } \psi + \frac{\varphi}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) + \frac{m^2 c^2}{h^2} \psi + \frac{e^2}{h^2 c^2} (A^2 - \varphi^2) \psi + \\ & + \frac{e}{hc} (\vec{\sigma} \vec{\mathcal{H}}) \psi - \frac{ie}{hc} (\vec{\alpha} \vec{\mathcal{E}}) \psi = 0. \end{aligned} \quad (27.8)$$

Формули (27.7), (27.8), які є рівняннями другого порядку, відрізняються від релятивістського узагальнення рівняння Шредінгера, запропонованого до створення теорії Дірака, наявністю членів, що містять матриці  $\sigma$  та  $\alpha$ <sup>1</sup>. Далі, ці рівняння є системою чотирьох рівнянь для чотирьох функцій  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ , але при нашому виборі матриць  $\alpha_k$ , у перші два рівняння входять лише дві функції  $\psi_1$  та  $\psi_2$ , а в інші два рівняння лише —  $\psi_3, \psi_4$ , так що система (27.7) або (27.8) розпадається на дві окремі системи двох рівнянь другого порядку.

Ми маємо зараз змогу перейти до нерелятивістської квантової механіки частинок зі спіном. Для цього зробимо підстановку

$$\psi = \psi^* \exp \left( -\frac{imc^2}{h} t \right) \quad (27.9)$$

і будемо вважати, що  $\psi^*$  — повільно змінна функція часу у порівнянні з  $\psi$ . Це означає, що у виразі для функції стаціонарного стану

$$\psi = \psi_0 \exp \left( -\frac{i}{h} (mc^2 + E) t \right), \quad W = mc^2 + E \quad (27.10)$$

ми вважаємо

$$E \ll mc^2. \quad (27.11)$$

Здійснюючи підстановку та помножуючи всі члени рівняння на  $\frac{h^2}{2m}$ , матимемо

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2mc^2} \left\{ \left[ e^2 \varphi^2 + ie hc (\vec{\alpha} \vec{\mathcal{E}}) + ieh \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right] \psi^* + 2ie h \varphi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} - h^2 \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial t^2} \right\} = \\ & = \frac{1}{2m} \sum_k \left( p_k + \frac{e}{c} A_k \right)^2 \psi^* - e \varphi \psi^* + \frac{he}{2mc} (\vec{\sigma} \vec{\mathcal{H}}) \psi^* - ih \frac{\partial \psi^*}{\partial t}. \end{aligned} \quad (27.12)$$

Виконаємо тепер формальний граничний перехід  $c \rightarrow \infty$  в лівій частині (27.12), залишаючи праву частину незмінною. Такий граничний перехід необхідний для переходу до нерелятивістської квантової механіки зі спіном. Швидкість світла  $c$  у правій частині рівняння (27.12) є присутньою в членах магнітного походження і зв'язана з вибором одиниць. В зв'язку з цим у правій частині рівняння (27.12) всі члени

<sup>1</sup> Див. Я. И. Френкель, Волновая механика, ч. II, ГТТИ (1934); Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ (1957), § 42.

залишаються незмінними у розглядуваному граничному переході. Одержимо

$$\left\{ \frac{1}{2m} \sum_k \left( p_k + \frac{e}{c} A_k \right)^2 - e\varphi + \frac{he}{2mc} (\vec{\sigma} \mathfrak{H}) \right\} \psi^* - ih \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = 0. \quad (27.13)$$

Здобуте рівняння є узагальненням рівняння Шредингера на випадок наявності магнітного поля.

#### Рівняння Паулі та магнітний момент електрона

В рівняння (27.13) входять чотирирядні матриці  $\sigma$ . Якщо ми оберемо матриці  $\sigma$  у вигляді (24.11), то система рівнянь (27.13) розпадеться на дві системи двох рівнянь, з яких одна є простим повторенням другої. Отже, ми можемо розглядати лише одну систему з двох рівнянь, вважаючи матриці  $\sigma$  дворядними, що співпадають з матрицями Паулі  $\sigma_1^0, \sigma_2^0, \sigma_3^0$ :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (27.14)$$

Хвильова функція  $\psi$  буде в цьому разі двокомпонентною ( $\psi_1, \psi_2$ ) і являтиме собою спінор тривимірного простору.

Рівняння (27.13) з дворядними матрицями Паулі є хвильовим рівнянням Паулі, основним рівнянням в нерелятивістській квантовій механіці електрона при врахуванні спіну. Гамільтоніан Паулі можна записати так:

$$H = H_0 + \mu_B (\vec{\sigma} \mathfrak{H}) = H_0 + \mu_B (\sigma_x \mathfrak{H}_x + \sigma_y \mathfrak{H}_y + \sigma_z \mathfrak{H}_z), \quad (27.15)$$

де

$$H_0 = \frac{1}{2m} \sum_k \left( p_k + \frac{e}{c} A_k \right)^2 - e\varphi \quad \text{та} \quad \mu_B = \frac{eh}{2mc}.$$

Другий член у (27.15) описує взаємодію із зовнішнім магнітним полем і має вигляд потенціальної енергії магнітного диполя з магнітним моментом  $\mu_B \sigma$  ( $\mu_B \sigma_x, \mu_B \sigma_y, \mu_B \sigma_z$ ) у полі  $\mathfrak{H}$ . Отже, оператори складових власного магнітного моменту електрона є

$$\mu_B \sigma_x, \mu_B \sigma_y, \mu_B \sigma_z, \quad (27.16)$$

й величина  $\mu_B$ , що носить назву магнетона Бора, репрезентує абсолютну величину моменту. Власні значення оператора складової магнітного моменту в деякому напрямі є рівними  $\pm \mu_B$ , бо власні значення матриць  $\sigma$  рівні  $\pm 1$ . Квантові рівняння руху, записані за допомогою гамільтоніана Паулі, одержуються у вигляді, який відповідає класичним рівнянням для електрона, який має магнітний момент  $\mu_B \vec{\sigma}$  (при  $H \neq 0$ ).

#### Рівняння Дірака в криволінійних координатах

Узагальнимо тепер результати, одержані нами для перетворення декартової системи координат, на випадок довільної ортогональної криволінійної системи. Нагадаємо, що криволінійну систему координат  $q_1, q_2, q_3$  можна ввести таким шляхом:

$$ds^2 = e_1^2 dq_1^2 + e_2^2 dq_2^2 + e_3^2 dq_3^2,$$

де  $ds^2$  — квадрат елемента дуги,  $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$  — взаємно ортогональні мас-

штабні вектори, дотичні до координатних ліній, що проходять через один з кінців  $ds$ . Величини  $e_i dq_i$  співпадають з  $dx_i$  локальної декартової системи координат, осі якої паралельні векторам  $\vec{e}_j$ . В зв'язку з цим прямокутні складові імпульсу можуть бути записані так:

$$p_k = - \frac{ih}{e_k} \frac{\partial}{\partial q_k}. \quad (27.17)$$

Ми в дальшому маємо на увазі встановити вигляд оператора  $H$  в криволінійних координатах. Для цього досить це зробити для вільного електрона, бо вектор-потенціал можна ввести у кінцевому результаті. При переході до криволінійних координат ми маємо справу, з точки зору локальної системи, з перетворенням повороту координатної декартової системи, непереривно змінним з переходом від одної точки до другої. В зв'язку з цим відповідна матриця  $S$  для просторових поворотів, знайдена нами у § 25, повинна розглядатись як функція координат. Згідно з формулою (25.24),

$$S_{(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)} = \cos \frac{\omega}{2} - i \sin \frac{\omega}{2} (\lambda_1 \sigma_x + \lambda_2 \sigma_y + \lambda_3 \sigma_z) = \exp \left( - \frac{i\omega}{2} \vec{\lambda} \vec{\sigma} \right), \quad (27.18)$$

де  $\omega$  буде функцією точки  $\omega(x, y, z)$  та  $\vec{\lambda}$  одиничний вектор осі обертання  $\vec{\lambda} = \vec{\lambda}(x, y, z)$ . Запишемо оператор Гамільтона через матриці  $\sigma$  та  $\sigma'$ :

$$H = c \rho_a P + mc^2 \rho_c - e\varphi,$$

де  $P$  — оператор, введений раніше (26.23) і рівний

$$P = \sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z.$$

Матриця  $S$  не містить операторів  $\rho$ , а лише оператори  $\sigma$ . Через це вона комутиє з  $\rho_a$  та  $\rho_c$ , крім того, для наших перетворень  $S$  є унітарною матрицею. Тому для знаходження перетвореного оператора  $H$  досить знайти перетворений оператор  $P$

$$P' = S P S^+. \quad (27.19)$$

Знаючи, що

$$\alpha'_i = S^+ \alpha_i S,$$

$$\sigma'_i = S^+ \sigma_i S,$$

ми можемо записати для вільного електрона:

$$\begin{aligned} P &= \sum_{k=1}^3 \sigma_k p_k = \sum_{k=1}^3 \sigma'_k p'_k = \sum_{k=1}^3 S^+ \sigma_k S p'_k = \\ &= S^+ \sum_{k=1}^3 \sigma_k S p'_k = S^+ \left[ \sum_k \sigma_k p'_k S - \sum_k \sigma_k (p'_k S - S p'_k) \right], \end{aligned}$$

або

$$\left( \sum_{k=1}^3 \sigma_k p_k \right) \psi = S^+ \left\{ \sum_{k=1}^3 \sigma_k [p'_k - (p'_k S - S p'_k) S^+] \right\} S \psi. \quad (27.20)$$

Звідси ми бачимо, що для перетворення рівняння Дірака ми повинні замінити оператори складових імпульсу «коваріантними» операторами:

$$\pi'_k = p'_k - (p'_k S - S p'_k) S^{-1}. \quad (27.21)$$

Для ортогональних криволінійних координат ми можемо підставити явний вираз  $p'_k$  і одержимо

$$\pi'_k = -\frac{i\hbar}{e_k} \left( \frac{\partial}{\partial q_k} - \frac{\partial}{\partial q_k} \ln S \right), \quad (27.22)$$

де

$$\frac{\partial}{\partial q_k} \ln S = \frac{\partial S}{\partial q_k} S^{-1}, \quad \ln S = -\frac{i}{2} \omega \vec{\lambda} \vec{\sigma} = -\frac{i}{2} \vec{\sigma} \omega. \quad (27.23)$$

Розглянемо безмежно малий поворот  $d\vec{\omega}$ , який відповідає переходу від точки  $q_k$  до точки  $q_k + dq_k$ . Позначивши одиничні вектори у напрямку координатних ліній  $\frac{e_k}{e_k} = \vec{f}_k$ , ми можемо покласти

$$d\vec{f}_k = [d\vec{\omega} \times \vec{f}_k], \quad (27.24)$$

звідки

$$\vec{f}_i d\vec{f}_k = \vec{f}_i [d\vec{\omega} \times \vec{f}_k] = d\vec{\omega} [\vec{f}_k \times \vec{f}_i] = \mp d\vec{\omega} \cdot \vec{f}_j = \pm (d\vec{\omega})_j, \quad (27.25)$$

де  $\vec{f}_j$  — одиничний вектор, перпендикулярний до  $\vec{f}_k$  і  $\vec{f}_i$ ; знак плюс відповідає парній перестановці  $\begin{pmatrix} k & i & j \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}$ , а знак мінус — непарній.

З другого боку,

$$\vec{f}_i d\vec{f}_k = \begin{pmatrix} e_i \\ e_i \end{pmatrix} d \begin{pmatrix} e_k \\ e_k \end{pmatrix} = \frac{e_i de_k}{e_i e_k} \quad (i \neq k), \quad (27.26)$$

оскільки  $\vec{e}_i \perp \vec{e}_k$ .

Таким чином, одержуємо

$$\pm \left( \frac{\partial \omega}{\partial q_n} \right)_j = \frac{e_i}{e_i e_k} \frac{\partial e_k}{\partial q_n}. \quad (27.27)$$

З формули

$$d\vec{r} = \vec{e}_1 dq_1 + \vec{e}_2 dq_2 + \vec{e}_3 dq_3$$

впливає, що  $\vec{e}_i$  можуть бути визначені як частинні похідні радіуса вектора  $\vec{r}$  точки  $(q_1, q_2, q_3)$  по відповідних координатах, отже,

$$\frac{\partial}{\partial q_n} \vec{e}_k = \frac{\partial}{\partial q_k} \vec{e}_n = \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial q_k \partial q_n}, \quad (27.28)$$

а значить,

$$\left( \vec{e}_i \frac{\partial}{\partial q_i} \vec{e}_k \right) = \left( \vec{e}_i \frac{\partial}{\partial q_k} \vec{e}_i \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q_k} (\vec{e}_i \vec{e}_i) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q_k} e_i^2 = e_i \frac{\partial}{\partial q_k} e_i. \quad (27.29)$$

Далі, оскільки  $(\vec{e}_i \vec{e}_k) = 0$  ( $k \neq i$ ), одержуємо

$$\left( \vec{e}_k \frac{\partial}{\partial q_i} \vec{e}_i \right) = - \left( \vec{e}_i \frac{\partial}{\partial q_i} \vec{e}_k \right) = - \left( \vec{e}_i \frac{\partial}{\partial q_k} \vec{e}_i \right) \quad (27.30)$$

та при  $n \neq k, i$

$$\left( \vec{e}_k \frac{\partial}{\partial q_n} \vec{e}_i \right) = \left( \vec{e}_i \frac{\partial}{\partial q_n} \vec{e}_k \right) = 0, \quad (27.31)$$

що легко перевірити, виходячи з тотожності  $\frac{\partial}{\partial q_n} (\vec{e}_k \vec{e}_i) = 0$ . Підставляючи одержані співвідношення у (27.27), знаходимо:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \omega}{\partial q_1} \right)_1 &= 0, \quad \left( \frac{\partial \omega}{\partial q_1} \right)_2 = \frac{1}{e_3} \frac{\partial}{\partial q_3} e_1, \quad \left( \frac{\partial \omega}{\partial q_1} \right)_3 = -\frac{1}{e_2} \frac{\partial}{\partial q_2} e_1, \\ \left( \frac{\partial \omega}{\partial q_2} \right)_1 &= -\frac{1}{e_3} \frac{\partial}{\partial q_3} e_2, \quad \left( \frac{\partial \omega}{\partial q_2} \right)_2 = 0, \quad \left( \frac{\partial \omega}{\partial q_2} \right)_3 = \frac{1}{e_1} \frac{\partial}{\partial q_1} e_2, \\ \left( \frac{\partial \omega}{\partial q_3} \right)_1 &= \frac{1}{e_2} \frac{\partial}{\partial q_2} e_3, \quad \left( \frac{\partial \omega}{\partial q_3} \right)_2 = -\frac{1}{e_1} \frac{\partial}{\partial q_1} e_3, \quad \left( \frac{\partial \omega}{\partial q_3} \right)_3 = 0. \end{aligned} \quad (27.32)$$

Тепер, у згоді з (27.22) та (27.23):

$$\sum_{k=1}^3 \sigma_k \pi'_k = \sum_{k=1}^3 -i\hbar \left( \frac{1}{e_k} \sigma_k \frac{\partial}{\partial q_k} \right) + \frac{\hbar}{2} \sum_{k=1}^3 \frac{1}{e_k} \sigma_k \left( \vec{\sigma} \frac{\partial \omega}{\partial q_k} \right) \quad (27.33)$$

$$\sum_{k=1}^3 \sigma_k \pi'_k = \vec{\sigma} \vec{p}' + \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \left( \sum_{k=1}^3 \frac{\sigma_k}{e_k} \frac{\partial \omega}{\partial q_k} \right). \quad (27.34)$$

Перша складова вектора  $\sum \frac{\sigma_k}{e_k} \frac{\partial \omega}{\partial q_k}$ , тобто добуток його на  $\vec{f}_1$ , дорівнює, згідно з (27.32),

$$\begin{aligned} \sigma_1 \frac{1}{e_1} \left( \frac{\partial \omega}{\partial q_1} \right)_1 + \frac{1}{e_2} \sigma_2 \left( \frac{\partial \omega}{\partial q_2} \right)_1 + \frac{1}{e_3} \sigma_3 \left( \frac{\partial \omega}{\partial q_3} \right)_1 = \\ = -\sigma_2 \frac{1}{e_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \ln e_2 + \sigma_3 \frac{1}{e_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \ln e_3, \end{aligned}$$

внаслідок чого перший член скалярного добутку  $\vec{\sigma} \left( \sum_k \frac{\sigma_k}{e_k} \frac{\partial \omega}{\partial q_k} \right)$  записується так:

$$-i \left[ \sigma_3 \frac{1}{e_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \ln e_2 + \sigma_2 \frac{1}{e_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \ln e_3 \right], \quad (27.35)$$

де використані властивості матриць  $\sigma_k$ .

Остаточно весь скалярний добуток представляється в такому вигляді:

$$\begin{aligned} \vec{\sigma} \left( \sum_{k=1}^3 \frac{\sigma_k}{e_k} \frac{\partial \omega}{\partial q_k} \right) = -i \left[ \sigma_1 \frac{1}{e_1} \frac{\partial}{\partial q_1} \ln (e_2 e_3) + \right. \\ \left. + \sigma_2 \frac{1}{e_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \ln (e_3 e_1) + \sigma_3 \frac{1}{e_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \ln (e_1 e_2) \right]. \end{aligned} \quad (27.36)$$

Таким чином, перетворений оператор  $P$  можна записати:

$$\begin{aligned} P = \frac{\sigma_1}{e_1} \left[ p_1 - \frac{i\hbar}{2} \frac{\partial}{\partial q_1} \ln (e_2 e_3) \right] + \frac{\sigma_2}{e_2} \left[ p_2 - \frac{i\hbar}{2} \frac{\partial}{\partial q_2} \ln (e_3 e_1) \right] + \\ + \frac{\sigma_3}{e_3} \left[ p_3 - \frac{i\hbar}{2} \frac{\partial}{\partial q_3} \ln (e_1 e_2) \right], \end{aligned} \quad (27.37)$$

де через  $p_i$  позначені оператори  $p_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$ . Треба мати на увазі, що тепер матриці  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  рівні  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ , але мають зміст складових вектора спіну по осях локальної системи координат, а не по осях вихідної декартової системи.

Коли присутнє електромагнітне поле, треба у (27.34) замінити  $p_i$  на  $P_i$ :

$$P_i = p_i + \frac{e}{c} A_i,$$

де  $A_i$  узагальнені складові вектор-потенціалу по осях локальної системи, які визначаються за формулою

$$A_x dx + A_y dy + A_z dz = A_1 dq_1 + A_2 dq_2 + A_3 dq_3.$$

В частинних, але важливих випадках циліндричної та сферичної систем координат ми легко знаходимо відповідні вирази. Так, для циліндричної системи

$$q_1 = \rho = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad q_2 = \varphi, \quad q_3 = z$$

коефіцієнти Ламе<sup>1</sup>

$$h_j = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j}\right)^2} = e_i$$

рівні  $h_1 = 1, h_2 = \rho, h_3 = 1$ , і ми одержуємо

$$H = c\rho_a \left[ \sigma_1 \left( P_\rho - \frac{i\hbar}{2\rho} \right) + \sigma_2 \frac{1}{\rho} P_\varphi + \sigma_3 P_z \right] + mc^2 \rho_c - e\varphi, \quad (27.38)$$

де

$$P_\rho = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{e}{c} A_\rho, \quad P_\varphi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{e}{c} A_\varphi.$$

Для сферичної системи

$$q_3 = r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad q_1 = \vartheta, \quad q_2 = \varphi,$$

$$h_3 = 1, \quad h_1 = r, \quad h_2 = r \sin \vartheta,$$

$$H = c\rho_a \left\{ \frac{\sigma_1}{r} \left( P_\vartheta - \frac{i\hbar}{2} \operatorname{ctg} \vartheta \right) + \frac{\sigma_2}{r \sin \vartheta} P_\varphi + \sigma_3 \left( P_r - \frac{i\hbar}{r} \right) \right\} + mc^2 \rho_c - e\varphi. \quad (27.39)$$

Одержані результати можуть бути узагальнені на випадок неортогональності системи криволінійних координат<sup>2</sup>.

## § 28. Електрон у полі з центральною симетрією. Атом водню

Розгляд питання про електрон у полі з центральною симетрією в теорії Дірака приводить до нових фізичних результатів у порівнянні з нерелятивістською теорією. Як ми вже зазначили раніше, ми одержуємо тут повну теорію мультиплетної структури спектрів. У цій теорії послідовно вирішується і питання про розщеплення спектральних ліній

<sup>1</sup> В теорії криволінійних координат прийнято позначати  $|\vec{e}_i| = e_i$  через  $h_i$  і називати коефіцієнтами Ламе. Див., наприклад, Я. И. Френкель, Курс теоретической механики, ГИТТЛ (1940), відділ V, розд. I, § 4.

<sup>2</sup> Див., наприклад, Я. И. Френкель, Волновая механика, ч. II, § 27.

у магнітному полі. Гамільтоніан Дірака для розглядуваної задачі ми можемо записати так:

$$H = c\rho_a (\sigma_x p_x + \sigma_y p_y + \sigma_z p_z) + mc^2 \rho_c + U(r), \quad (28.1)$$

вважаючи, що крім центрального поля, якому відповідає потенціальна енергія електрона  $U(r)$ , ніяких полів немає.

Оскільки для центрального поля момент сил дорівнює нулеві, ми встановлюємо, за (26.16), що всі три складові моменту кількості руху

$$M_x = y p_z - z p_y + \frac{\hbar}{2} \sigma_x = m_x + \frac{\hbar}{2} \sigma_x,$$

$$M_y = z p_x - x p_z + \frac{\hbar}{2} \sigma_y = m_y + \frac{\hbar}{2} \sigma_y,$$

$$M_z = x p_y - y p_x + \frac{\hbar}{2} \sigma_z = m_z + \frac{\hbar}{2} \sigma_z$$

є інтегралами руху. Легко перевірити, що, подібно до операторів  $m_x, m_y, m_z$  нерелятивістської теорії, оператори  $M_x, M_y, M_z$  не комутують між собою:

$$M_x M_y - M_y M_x = i\hbar M_z, \quad (28.2)$$

ще два співвідношення одержуються з цього циклічною заміною. Можна, однак, побудувати оператор, який теж буде інтегралом руху і одночасно з цим буде комутувати з кожним з операторів  $M_x, M_y, M_z$ . Цей оператор являє собою своєрідну лінійну комбінацію операторів складових моменту кількості руху:

$$M = \rho_c \left( \sigma_x M_x + \sigma_y M_y + \sigma_z M_z - \frac{\hbar}{2} \right), \quad (28.3)$$

або

$$M = \rho_c (\sigma_x m_x + \sigma_y m_y + \sigma_z m_z + \hbar).$$

Знайдемо власні значення операторів складових моменту кількості руху та оператора  $M$ .

Розглянемо оператор  $M_z = x p_y - y p_x + \frac{\hbar}{2} \sigma_z$ , який у відсутності магнітного поля репрезентує момент кількості руху навколо осі  $z$ . З нерелятивістської теорії ми знаємо, що  $m_z = x p_y - y p_x$  має власні значення  $m'_z = m\hbar$ , де  $m$  — ціле число або нуль. Оскільки  $\sigma_z$  комутує з  $m_z$  і власні значення  $\sigma_z$  є  $\pm 1$ , то власні значення  $M_z$  будуть рівними  $(m + \frac{1}{2})\hbar$ . Аналогічний результат одержуємо і для інших двох складових. Для знаходження власних значень оператора  $M$  розглянемо його квадрат. Використаємо для цього першу формулу (28.3) та такі допоміжні співвідношення:

$$M_x \sigma_y - \sigma_y M_x = i\hbar \sigma_z, \quad \sigma_x M_y - M_y \sigma_x = i\hbar \sigma_z \quad (28.4)$$

і відповідні інші, які одержуються з написаних циклічною перестановкою. Ці співвідношення легко одержати прямим обчисленням при врахуванні властивостей матриць  $\sigma$ . Тоді, знаючи (28.2) та властивості матриць, одержимо

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 + \frac{\hbar^2}{4}, \quad (28.5)$$

звідки, записуючи  $M_x = m_x + \frac{\hbar}{2} \sigma_x$  і т. д., знаходимо

$$M^2 - h\rho_c M = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2. \quad (28.6)$$

Власні значення оператора, що стоїть у правому боці, нам відомі з нерелятивістської теорії і дорівнюють  $h^2 l(l+1)$ . Зауваживши далі, що  $\rho_c$  комутує з  $M$  і має власні значення  $\pm 1$ , ми бачимо, що оператор  $M$  має ті самі власні значення, що й оператор  $\rho_c M$ . Отже, коли позначити власне значення оператора  $\rho_c M$  через  $\mu$ , то одержимо

$$\mu(\mu - h) = hl(hl + h), \quad (28.7)$$

звідки видно, що  $\mu$  може бути рівним  $-hl$  або  $h(l+1)$ . Оскільки  $l = 0, 1, 2, \dots$ , то  $\mu$  є цілим кратним  $h$ .

Таким чином, власні значення оператора  $M$  можна представити так:

$$\mu = kh \quad (k = \pm 1, \pm 2, \dots).$$

Власне значення  $\mu = 0$  виключене, бо з (28.5) видно, що оператор  $M$  не має власного значення, рівного нулеві.

Підводячи підсумки, ми можемо твердити, що, так само як і в нерелятивістській теорії, в центральному полі ми маємо три взаємно комутуючі оператори  $H$ ,  $M$  та  $M_z$  і ми можемо розглядати сумісну систему рівнянь:

$$H\psi = W\psi, \quad M\psi = kh\psi, \quad M_z\psi = \left(m + \frac{1}{2}\right)h\psi. \quad (28.8)$$

Нове квантове число  $k$  задовольняє нерівності

$$|k| > \left|m + \frac{1}{2}\right|. \quad (28.9)$$

Дійсно, якщо  $\psi$  є спільна власна функція операторів  $M$  та  $M_z$ , то

$$k^2 h^2 = \int \bar{\psi} \left( M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 + \frac{h^2}{4} \right) \psi d\tau = \left(m + \frac{1}{2}\right)^2 h^2 + \int \bar{\psi} \left( M_x^2 + M_y^2 + \frac{h^2}{4} \right) \psi d\tau,$$

звідки маємо очевидну нерівність

$$k^2 h^2 > \left(m + \frac{1}{2}\right)^2 h^2,$$

з якої випливає (28.9). Ця нерівність показує, що при заданому  $k$  квантове число  $m$  може приймати значення

$$m = -|k|, -|k| + 1, \dots, |k| - 1. \quad (28.10)$$

Перехід до сферичних координат вимагає знання вигляду операторів  $H$ ,  $M_z$  та  $M$  в цих координатах. Вигляд оператора  $H$  ми встановили. У такий же спосіб, як ми знайшли  $H$  у криволінійних координатах, можна знайти вигляд операторів  $M_z$  та  $M$ . Запишемо готові результати, не зупиняючись на обчисленнях:

$$H^* \psi^* = \left[ c\rho_a \left( \frac{\sigma_1}{r} p_\vartheta + \frac{\sigma_2}{r \sin \vartheta} p_\varphi + \sigma_3 p_r \right) + mc^2 \rho_c + U(r) \right] \psi^* = W \psi^*, \quad (28.11)$$

$$M^* \psi^* = \rho_c \left( -\frac{\sigma_1}{\sin \vartheta} p_\varphi + \sigma_2 p_\vartheta \right) \psi^* = kh \psi^*, \quad (28.12)$$

$$M_z^* \psi^* = p_\varphi \psi^* = \left(m + \frac{1}{2}\right) h \psi^*, \quad (28.13)$$

де спрощення вигляду рівнянь у порівнянні з (27.39) досягнуто шляхом такого перетворення:

$$\psi^* = r \sqrt{\sin \vartheta} \psi, \quad P^* = r \sqrt{\sin \vartheta} P \frac{1}{r \sqrt{\sin \vartheta}} \quad (28.14)$$

і, відповідно,

$$P^* = \frac{\sigma_1}{r} p_\vartheta + \frac{\sigma_2}{r \sin \vartheta} p_\varphi + \sigma_3 p_r.$$

В операторі енергії  $H^*$  члени з  $p_\vartheta$  та  $p_\varphi$  можна виразити через оператор  $M^*$ :

$$\rho_a \left( \sigma_1 p_\vartheta + \frac{\sigma_2}{\sin \vartheta} p_\varphi \right) = \frac{\rho_b \rho_c}{i} \left( \frac{\sigma_2 \sigma_3}{i} p_\vartheta + \frac{\sigma_3 \sigma_1}{i \sin \vartheta} p_\varphi \right) = \rho_b \sigma_3 \rho_c \left( \sigma_2 p_\vartheta - \frac{\sigma_1}{\sin \vartheta} p_\varphi \right) = \rho_b \sigma_3 M^*;$$

отже, використовуючи (28.12), одержимо

$$H^* \psi^* = \left[ c\rho_b \sigma_3 \frac{kh}{r} + c\rho_a \sigma_3 p_r + mc^2 \rho_c + U(r) \right] \psi^* = W \psi^*. \quad (28.15)$$

#### Розділення змінних. Радіальні функції

Для розв'язання рівнянь (28.11) — (28.13) оберемо матриці  $\sigma$  та  $\rho$  у вигляді, приведенному у § 24. Тоді в розгорненій формі рівняння запишуться так:

$$\begin{aligned} -ic \frac{kh}{r} \psi_4^* - ihc \frac{\partial \psi_1^*}{\partial r} - mc^2 \psi_4^* + U(r) \psi_1^* &= W \psi_1^*, \\ -ic \frac{kh}{r} \psi_3^* + ihc \frac{\partial \psi_2^*}{\partial r} + mc^2 \psi_3^* + U(r) \psi_2^* &= W \psi_2^*, \\ ic \frac{kh}{r} \psi_2^* - ihc \frac{\partial \psi_3^*}{\partial r} + mc^2 \psi_2^* + U(r) \psi_3^* &= W \psi_3^*, \\ ic \frac{kh}{r} \psi_1^* + ihc \frac{\partial \psi_4^*}{\partial r} - mc^2 \psi_1^* + U(r) \psi_4^* &= W \psi_4^*, \end{aligned} \quad (28.11a)$$

$$\begin{aligned} \frac{i}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi_3^*}{\partial \varphi} - \frac{\partial \psi_3^*}{\partial \vartheta} &= k \psi_1^*, & -\frac{i}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi_4^*}{\partial \varphi} - \frac{\partial \psi_4^*}{\partial \vartheta} &= k \psi_2^*, \\ \frac{i}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi_1^*}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi_1^*}{\partial \vartheta} &= k \psi_3^*, & -\frac{i}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi_2^*}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi_2^*}{\partial \vartheta} &= k \psi_4^*. \end{aligned} \quad (28.12a)$$

та

$$\frac{\partial \psi_l^*}{\partial \varphi} = i \left( m + \frac{1}{2} \right) \psi_l^* \quad (l = 1, 2, 3, 4). \quad (28.13a)$$

Структура одержаних рівнянь така, що легко здійснити розділення змінних. Дійсно, якщо покласти:

$$\psi_1^* = f(r) Y(\vartheta, \varphi), \quad \psi_2^* = g(r) Z(\vartheta, \varphi), \quad \psi_3^* = f(r) Z(\vartheta, \varphi), \quad \psi_4^* = -g(r) Y(\vartheta, \varphi), \quad (28.16)$$

то ми одержимо відповідні рівняння для кутових та радіальних функцій

$$\begin{aligned} -\frac{\partial Z}{\partial \vartheta} + \frac{i}{\sin \vartheta} \frac{\partial Z}{\partial \varphi} &= k Y, \\ \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} + \frac{i}{\sin \vartheta} \frac{\partial Y}{\partial \varphi} &= k Z, \end{aligned} \quad (28.17)$$



$$ic \frac{kh}{r} g(r) - i\hbar c \frac{df(r)}{dr} + mc^2 g(r) + U(r)f(r) = Wf(r),$$

$$-ic \frac{kh}{r} f(r) + i\hbar c \frac{dg(r)}{dr} + mc^2 f(r) + U(r)g(r) = Wg(r). \quad (28.18)$$

Ми не будемо досліджувати рівнянь (28.17) для так званих кульових спінів<sup>1</sup>, а зупинимося на рівняннях для радіальних функцій (28.18). Для одержання рівняння для радіальних функцій з дійсними коефіцієнтами зробимо підстановку

$$f_1 = \frac{f+g}{\sqrt{2}}, \quad f_2 = \frac{f-g}{i\sqrt{2}}, \quad (28.19)$$

тоді

$$\frac{df_1}{dr} - \frac{k}{r} f_1 = \frac{-mc^2 - W + U}{\hbar c} f_2,$$

$$\frac{df_2}{dr} + \frac{k}{r} f_2 = \frac{-mc^2 + W - U}{\hbar c} f_1. \quad (28.20)$$

Для порівняння з теорією Шредінгера покладемо  $W = mc^2 + E$  та вважатимемо  $E/mc^2$  та  $(E - U)/mc^2$  малими величинами. Тоді, з точністю до малих величин, одержимо

$$\frac{df_1^0}{dr} - \frac{k}{r} f_1^0 = -\frac{2mc}{\hbar} f_2^0,$$

$$\frac{df_2^0}{dr} + \frac{k}{r} f_2^0 = \frac{E - U}{\hbar c} f_1^0,$$

або, виключивши  $f_2^0$ ,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f_1^0}{dr^2} + \frac{\hbar^2 k(k-1)}{2mr^2} f_1^0 + U f_1^0 = E f_1^0. \quad (28.21)$$

Поклавши далі

$$f_1^0 = rR(r), \quad (28.22)$$

прийдемо до рівняння

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{k(k-1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] R = 0. \quad (28.23)$$

Це рівняння збігається з рівнянням для радіальних функцій нерелятивістської теорії, якщо тільки

$$k(k-1) = l(l+1), \quad (28.24)$$

де  $l$  — азимутальне квантове число теорії Шредінгера. Але ми бачили, що власні значення оператора  $M$  зв'язані з  $l$ :

$$\mu(\mu - \hbar) = \hbar l(\hbar l + \hbar),$$

звідки, підставляючи  $\mu = \hbar k$ , маємо рівність (28.24).

Цю рівність можна записати і так:

$$\left| k - \frac{1}{2} \right| = l + \frac{1}{2}. \quad (28.25)$$

Зауважимо, що кульові спінори виражаються через сферичні функції, де  $l$  фігурує як порядок відповідної функції, як і в теорії Шредінгера.

<sup>1</sup> Див. В. А. Фок, Начала квантовой механики, Кубуч (1932), ч. III, § 4. А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, Квантовая электродинамика, Физматгиз (1959), § 11

гера. З системи (28.20) можна виключити функцію  $f_2$  і в найбільш загальному випадку. Ми одержимо тоді

$$\frac{d^2 f_1}{dr^2} - \frac{k(k-1)}{r^2} f_1 + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) f_1 =$$

$$= -\frac{1}{2mc^2 + E - U} \frac{dU}{dr} \left( \frac{df_1}{dr} - \frac{k}{r} f_1 \right) - \frac{(E - U)^2}{\hbar^2 c^2} f_1. \quad (28.26)$$

Права частина цього рівняння містить малі члени, які визначають поправки на теорію відносності та на спін. Для двох різних значень  $k$   $k = l + 1$  та  $k = -l$  ліва частина має одне і те саме значення, але праві частини різні. Згідно з теорією збурень, різниця діагональних матричних елементів збурення дає нам в першому наближенні віддал між термами (незбуреним рівнянням є рівняння (28.21)). Для вивчення загальних характеристик енергетичного спектра електрона в центральном полі, за Діраком, треба провести дослідження рівнянь для радіальних функцій, подібне до того, яке було нами детально пророблене у відповідній задачі нерелятивістської теорії. Ми не будемо проводити цього розгляду асимптотичної поведінки розв'язків<sup>1</sup>, а приведемо лише висновки з нього.

Область суцільного спектра енергії визначається такими умовами:

$$W \leq -mc^2 \text{ та } W > mc^2 \quad (28.27)$$

у випадку відштовхування і

$$W < -mc^2 \text{ та } W \geq mc^2 \quad (28.28)$$

у випадку притягання. Нарешті, при

$$-mc^2 < W < mc^2 \quad (28.29)$$

неперервного спектра бути не може і або існує дискретний спектр власних значень енергії, або взагалі їх немає. У випадку притягання від'ємних рівнів дискретного спектра не може бути.

Суттєвим результатом теорії є таке. Стационарні стани електрона у центральном полі характеризуються параметром енергії  $W$  та квантовими числами  $k$  та  $m$ . Квантове число  $k$  зв'язане з квадратом повного моменту кількості руху, а магнітне квантове число  $m$  квантує складову моменту по осі  $z$ . Для дискретного спектра, так само як і у нерелятивістській теорії,  $W$  залежатиме від деякого квантового числа  $n$  (головне квантове число), яке вводиться при розв'язуванні рівнянь для радіальних функцій, та від параметра рівнянь  $k$ . Як ми відмічали вище, два рівні з одним і тим же головним числом  $n$ , тим самим  $l$  (тобто  $|k - 1/2|$ ), але з різним  $k$ :  $k = l + 1$  та  $k = -l$ , будуть різними, хоч і близькими один до одного. Отже, ті рівні, які в теорії Шредінгера були простими, виявляються в теорії Дірака дублетними. Виняток становить випадок  $l = 0$ , бо  $k \neq 0$  і залишається єдина можливість:  $k = 1$ . Ці висновки знаходяться у цілковитій згоді з експериментом. Два рівні дублета розрізняють за допомогою квантового числа  $j$ :

$$j = |k| - \frac{1}{2}. \quad (28.30)$$

З формули (28.25) та виразу для  $j$  випливає, що це нове квантове число просто зв'язане з  $l$ . Дійсно, при  $k > 0$  маємо

$$j = k - \frac{1}{2} = l + \frac{1}{2}, \quad (28.31)$$

при  $k < 0$

<sup>1</sup> См. В. А. Фок, Начала квантовой механики, Кубуч (1932), ч. III, § 7.

$$j = |k| - \frac{1}{2} = l - \frac{1}{2}. \quad (28.32)$$

Зміст квантового числа  $j$  ми легко знайдемо з формули (28.5)

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 + \frac{\hbar^2}{4} = \vec{M}^2 + \frac{\hbar^2}{4},$$

де

$$\vec{M}^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

оператор квадрата повного моменту кількості руху. Звідси,

$$\vec{M}^2 \psi^* = M^2 \psi^* - \frac{\hbar^2}{4} \psi^*,$$

або

$$\vec{M}^2 \psi^* = \hbar^2 \left( k^2 - \frac{1}{4} \right) \psi^*.$$

Отже, власними значеннями оператора  $\vec{M}^2$  є числа

$$\hbar^2 j(j+1). \quad (28.33)$$

Введене квантове число  $j$  квантує квадрат повного моменту і називається внутрішнім квантовим числом.

З властивостей оператора  $M$  випливає, що

$$\vec{M}^2 M_x - M_x \vec{M}^2 = 0,$$

$$\vec{M}^2 M_y - M_y \vec{M}^2 = 0,$$

$$\vec{M}^2 M_z - M_z \vec{M}^2 = 0. \quad (28.34)$$

Легко також переконатись у тому, що оператор  $\vec{M}^2$  комутує з операторами  $\vec{m}$  та  $\vec{s}$ , де  $\vec{m}$  — оператор квадрата орбітального моменту, а  $\vec{s}$  — оператор квадрата спінового моменту:

$$\vec{s}^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) = \frac{3}{4} \hbar^2 I. \quad (28.35)$$

Власні значення оператора  $\vec{s}^2$  можна записати по аналогії з формулами для орбітального моменту так:

$$\vec{s}^2 = \hbar^2 l_s(l_s + 1), \quad l_s = \frac{1}{2}. \quad (28.36)$$

Для оператора  $s_z$  проекції спіну на вісь  $z$  власне значення дорівнюватиме

$$s_z = \hbar m_s, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}. \quad (28.37)$$

Для нумерації рівнів є прийнятими такі спектроскопічні позначення:

$k = +1$	$l = 0$	$j = 1/2$	$S$	
$k = -1$	$l = 1$	$j = 1/2$	$P_{1/2}$	
$k = +2$	$l = 1$	$j = 3/2$	$P_{3/2}$	(28.38)
$k = -2$	$l = 2$	$j = 3/2$	$D_{3/2}$	
$k = +3$	$l = 2$	$j = 5/2$	$D_{5/2}$	і т. д.

Як і в нерелятивістській теорії, питання про можливі переходи під дією того чи іншого збурення вирішується відповідними правилами відбору. Правила відбору для дипольного випромінювання можна встановити безпосереднім обчисленням відповідних інтегралів, як це було зроблено в теорії Шредингера. Для цього треба оперувати з повними функціями стаціонарних станів і використати явний вигляд розв'язків для кутової частини. Але можна ці правила знайти інакше, за Діраком, спираючись на те, що матричні елементи для координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$  повинні бути відмінними від нуля при тих же умовах, що і матричні елементи  $x = c\rho_a \sigma_x$ ,  $y = c\rho_a \sigma_y$ ,  $z = c\rho_a \sigma_z$ .

#### Правила відбору для дипольного випромінювання

Розглянемо оператор

$$M_z = m_z + \frac{\hbar}{2} \sigma_z,$$

матриця якого є діагональною відносно квантового числа  $m$ . Якщо ми явно будемо писати лише це квантове число, то

$$(m | M_z | m') = \left( m + \frac{1}{2} \right) \hbar \delta_{mm'}.$$

Користуючись цим, запишемо рівність:

$$M_z \dot{z} - \dot{z} M_z = c (M_z \alpha_3 - \alpha_3 M_z) = c\rho_a (M_z \sigma_z - \sigma_z M_z) = 0. \quad (28.39)$$

Переходячи до матричних елементів, одержимо

$$(M_z \dot{z})_{mm'} - (\dot{z} M_z)_{mm'} = \sum_{m''} \left[ \left( m + \frac{1}{2} \right) \hbar \delta_{mm''} (\dot{z})_{m''m'} - (\dot{z})_{mm''} \left( m'' + \frac{1}{2} \right) \hbar \delta_{m''m'} \right] = (m - m') (m | \dot{z} | m') = 0. \quad (28.40)$$

Отже, для  $z$  координати (або  $\dot{z}$ ) ми маємо правило відбору  $m = m'$ . Для знаходження відповідних правил для  $x$  та  $y$  розглянемо

$$M_z x - x M_z = c\rho_a (M_z \sigma_x - \sigma_x M_z) = i\hbar c\rho_a \sigma_y,$$

або

$$M_z \dot{x} - \dot{x} M_z = i\hbar \dot{y}, \quad (28.41)$$

і, аналогічно,

$$M_z \dot{y} - \dot{y} M_z = -i\hbar \dot{x}. \quad (28.42)$$

З цих рівнянь маємо

$$M_z (\dot{x} + i\dot{y}) - (\dot{x} + i\dot{y}) M_z = \hbar (\dot{x} + i\dot{y}). \quad (28.43)$$

Переходячи до матричних елементів, одержимо

$$(m - m' - 1) (m | \dot{x} + i\dot{y} | m') = 0. \quad (28.44)$$

Подібним шляхом одержимо також

$$(m - m' + 1) (m | \dot{x} - i\dot{y} | m') = 0. \quad (28.45)$$

З останніх двох рівнянь бачимо, що умова відмінності від нуля елементів матриці для  $x$  та  $y$  є  $m' = m \pm 1$ . Щоб знайти правила відбору для числа  $k$ , розглянемо оператор

$M = \rho_c (\sigma_x m_x + \sigma_y m_y + \sigma_z m_z + h)$ ,  
для якого, згідно з (28.6),

$$M^2 = h\rho_c M + m_x^2 + m_y^2 + m_z^2.$$

Легко довести, що мають місце співвідношення:

$$M^2 \dot{z} - \dot{z} M^2 = 2ihc \rho_a (\sigma_x m_y - \sigma_y m_x), \quad (28.46)$$

$$M(M^2 \dot{z} - \dot{z} M^2) - (M^2 \dot{z} - \dot{z} M^2) M = 2h^2 c \rho_b (\sigma_x m_y - \sigma_y m_x), \quad (28.47)$$

$$\dot{z} M + M \dot{z} = 2c \rho_b (\sigma_x m_y - \sigma_y m_x). \quad (28.48)$$

З порівняння останніх двох формул випливає, що

$$M^3 \dot{z} - M \dot{z} M^2 - M^2 \dot{z} M + \dot{z} M^3 - h^2 (\dot{z} M + M \dot{z}) = 0 \quad (28.49)$$

і після переходу до матричних елементів

$$(k^3 - k k'^2 - k^2 k' + k'^3 - k' - k) (k | \dot{z} | k') = 0,$$

або

$$(k' - k - 1) (k' - k + 1) (k' + k) (k | \dot{z} | k') = 0, \quad (28.50)$$

звідки маємо такі правила відбору

$$k' = -k, \quad k' = k + 1, \quad k' = k - 1. \quad (28.51)$$

Отже, при переході  $l = \left| k - \frac{1}{2} \right| - \frac{1}{2}$  завжди змінюється на одиницю, але не всі переходи з  $l' = l \pm 1$  можливі, треба, щоб при цьому число  $j$  теж змінювалось на одиницю або залишалось незмінним. Так, наприклад, перехід  $P_{1/2} \rightarrow D_{3/2}$  є дозволеним, у той час, коли перехід  $P_{1/2} \rightarrow D_{5/2}$  заборонений.

#### Радіальні функції дискретного спектра атома водню

Для атома водню рівняння для радіальних функцій

$$\begin{aligned} \frac{df_1}{dr} - \frac{k}{r} f_1 &= \frac{1}{hc} \left( -mc^2 - W - \frac{e^2}{r} \right) f_2, \\ \frac{df_2}{dr} + \frac{k}{r} f_2 &= \frac{1}{hc} \left( -mc^2 + W + \frac{e^2}{r} \right) f_1 \end{aligned} \quad (28.52)$$

можуть бути точно розв'язані. Обмежимося розглядом дискретного спектра

$$W^2 < m^2 c^4$$

і запровадимо ряд позначень:

$$\alpha = \frac{1}{hc} \sqrt{m^2 c^4 - W^2} > 0, \quad x = 2ar, \quad W = mc^2 \cos \varepsilon, \quad a = \frac{mc}{h} \sin \varepsilon \quad (0 < \varepsilon < \pi),$$

$$\gamma = \frac{e^2}{hc} = \frac{1}{137}. \quad (28.53)$$

<sup>1</sup> Сталу  $\gamma = \frac{1}{137}$  називають сталою тонкої структури (див. далі).

Виконавши відповідні підстановки, перепишемо рівняння (28.52):

$$\begin{aligned} \frac{df_1}{dx} - \frac{k}{x} f_1 &= \left( -\frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\varepsilon}{2} - \frac{\gamma}{x} \right) f_2, \\ \frac{df_2}{dx} + \frac{k}{x} f_2 &= \left( -\frac{1}{2} \operatorname{tg} \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\gamma}{x} \right) f_1. \end{aligned} \quad (28.54)$$

Значення параметра  $\varepsilon$  визначається умовою існування скінченного та неперервного в усьому інтервалі  $0 < x < \infty$  розв'язку, який обертається в нуль в особливих точках рівняння  $x = 0$  та  $x = \infty$ . Введемо нові функції:

$$F(x) = f_1 \sin \frac{\varepsilon}{2} + f_2 \cos \frac{\varepsilon}{2}, \quad G(x) = -f_1 \sin \frac{\varepsilon}{2} + f_2 \cos \frac{\varepsilon}{2}. \quad (28.55)$$

Помножаючи в (28.54) на  $\pm \sin \frac{\varepsilon}{2}$  перше та на  $\cos \frac{\varepsilon}{2}$  друге рівняння та додаючи їх, одержимо для нових функцій

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dx} + \frac{k}{x} G &= -\frac{1}{2} F + \frac{\gamma}{x \sin \varepsilon} (F \cos \varepsilon - G), \\ \frac{dG}{dx} + \frac{k}{x} F &= \frac{1}{2} G + \frac{\gamma}{x \sin \varepsilon} (F - G \cos \varepsilon). \end{aligned} \quad (28.56)$$

Виключення одної з функцій з цієї системи дає

$$x^2 \frac{d^2 F}{dx^2} + x \frac{dF}{dx} + \left[ -\frac{1}{4} x^2 + x \left( \gamma \operatorname{ctg} \varepsilon + \frac{1}{2} \right) - k^2 + \gamma^2 \right] F = 0, \quad (28.57)$$

або

$$x^2 \frac{d^2 G}{dx^2} + x \frac{dG}{dx} + \left[ -\frac{1}{4} x^2 + x \left( \gamma \operatorname{ctg} \varepsilon - \frac{1}{2} \right) - k^2 + \gamma^2 \right] G = 0.$$

Ці рівняння точно того ж типу, що й розв'язане нами рівняння

$$-\frac{d}{dx} \left( x \frac{dy}{dx} \right) + \left( \frac{x}{4} + \frac{s^2}{4x} \right) y = \left( p + \frac{s+1}{2} \right) y$$

в нерелятивістській теорії (див. § 14): Для першого рівняння (28.57)

$$s = 2\sqrt{k^2 - \gamma^2}, \quad p + \frac{s}{2} = \gamma \operatorname{ctg} \varepsilon, \quad (28.58)$$

а для другого параметр  $s$  має те саме значення, а  $p$  — на одиницю менше. В зв'язку з цим нам відомі значення параметра  $\gamma \operatorname{ctg} \varepsilon$ :

$$\gamma \operatorname{ctg} \varepsilon = p + \sqrt{k^2 - \gamma^2}, \quad p = 0, 1, 2, \dots \quad (28.59)$$

і відповідні розв'язки:

$$\begin{aligned} F(x) &= c x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_p^s(x), \\ G(x) &= c' x^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_{p-1}^s(x). \end{aligned} \quad (28.60)$$

Оскільки  $F$  та  $G$  зв'язані системою (28.56), то постійні  $c'$  та  $c$  взаємно зв'язані. Виражаючи  $G$  через  $F$  з цієї системи та використовуючи рекурентні співвідношення між поліномами  $Q_p^s$ , можна одержати

$$G(x) = c \left( \frac{\gamma}{\sin \varepsilon} - k \right) e^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{x}{2}} Q_{p-1}^s.$$

Постійна  $c$  в свою чергу визначається з умови нормування:

$$\int_0^{\infty} (f_1^2 + f_2^2) dr_1 = 1, \quad (28.61)$$

де  $r_1 = \frac{r}{a}$ ,  $a = h^2/mc^2$  — атомна одиниця довжини.

Запис цієї умови нормування через функції  $F$  та  $G$  і змінну  $x$  з урахуванням ортогональності  $F$  та  $G$  дає умову

$$\int_0^{\infty} (F^2 + G^2) dx = \frac{2 \sin^2 \varepsilon}{\gamma}. \quad (28.62)$$

Виконуючи обчислення, ми знайдемо

$$c = \sqrt{\left(\frac{\gamma}{\sin \varepsilon} + k\right) / p! \Gamma(p + s + 1)} \cdot \frac{\sin^2 \varepsilon}{\gamma}. \quad (28.63)$$

Введемо тепер число

$$n^* = \gamma / \sin \varepsilon, \quad (28.64)$$

$$n^{*2} = p^2 + 2p \sqrt{k^2 - \gamma^2} + k^2,$$

мало відмінне від цілого числа  $n = p + |k|$ , яке можна розглядати як головне квантове число. Крім того, будемо вживати нормовані поліноми Чебишева—Лагерра  $\tilde{Q}_p^s$  (§ 14). Тоді розв'язки остаточно можна буде записати в такому вигляді:

$$F = \frac{\gamma}{n^{*2}} \sqrt{n^* + k} \left(\frac{2r_1}{n^*}\right)^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{r_1}{n^*}} \tilde{Q}_p^s \left(\frac{2r_1}{n^*}\right), \quad (28.65)$$

$$G = \frac{\gamma}{n^{*2}} \sqrt{n^* - k} \left(\frac{2r_1}{n^*}\right)^{\frac{s}{2}} e^{-\frac{r_1}{n^*}} \tilde{Q}_{p-1}^s \left(\frac{2r_1}{n^*}\right).$$

При заданому головному квантовому числі  $n$ :

$$n = p + |k|$$

квантове число  $k$  може набирати значення

$$k = -n + 1, -n + 2, \dots, -1, +1, \dots, n - 1, n. \quad (28.66)$$

Число  $k$  не може дорівнювати  $-n$ , бо тоді нижчий індекс у  $\tilde{Q}_{p-1}^s$  був би від'ємним, значення  $k = +n$  можливе, бо в цьому разі множник  $\sqrt{n^* - k}$  дорівнює нулеві. Таким чином, маємо всього  $2n - 1$  різних можливих значень числа  $k$ . Число  $p$  просто зв'язане з радіальним числом  $n_r$  нерелятивістської теорії. А саме, на основі  $n = n_r + l + 1 = p + |k|$  та (28.25) одержуємо, що

$$p = n_r, \text{ коли } k > 0,$$

$$p = n_r + 1, \text{ коли } k < 0.$$

#### Тонка структура водневого спектра

Виразимо енергію  $W$  через введені квантові числа. Враховуючи зроблені позначення, одержимо формулу Зоммерфельда<sup>1</sup>:

<sup>1</sup> Питання тонкої структури в релятивістській квантовій проблемі Кеплера на основі старої квантової теорії Бора було вперше розроблене А. Зоммерфельдом. A. Sommerfeld, Ann. d. Phys., 51, 1 (1916), див. А. Зоммерфельд, Строение атома и спектры, ГИИТЛ (1956), т. I, гл. V, § 2.

На основі теорії Дірака формула тонкої структури була одночасно виведена

$$W = mc^2 \cos \varepsilon = mc^2 \sqrt{1 - \frac{\gamma^2}{n^{*2}}}. \quad (28.67)$$

У нашому випадку (притягання) існують лише додатні рівні дискретного спектра. Основний рівень  $k = +1$ ,  $p = 0$ ,  $n = 1$  дорівнює

$$W_0 = mc^2 \sqrt{1 - \gamma^2}.$$

Увесь дискретний спектр лежить в інтервалі  $mc^2 \sqrt{1 - \gamma^2} \leq W < mc^2$ , а в інтервалі  $-mc^2 < W < mc^2 \sqrt{1 - \gamma^2}$  власних значень немає. Для порівняння з формулами теорії Шредінгера запишемо розклад в ряд. З формул  $n^{*2} = p^2 + 2p \sqrt{k^2 - \gamma^2} + k^2$  та  $n = p + |k|$  одержимо вираз

$$n^{*2} = n^2 + 2(n - |k|) \left( \sqrt{1 - \frac{\gamma^2}{k^2}} - 1 \right) |k|. \quad (28.68)$$

Виконаємо розклад в ряд по степенях  $\frac{\gamma^2}{k^2}$ :

$$n^{*2} = n^2 + 2(n - |k|) |k| \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{k^2} - \frac{1}{8} \frac{\gamma^4}{k^4} - \dots \right\} \quad (28.69)$$

і для  $W$  одержимо

$$W = mc^2 - \frac{1}{2} mc^2 \gamma^2 \left( \frac{1}{n^2 - (n - |k|) \frac{\gamma^2}{|k|}} \right) - \frac{1}{8} mc^2 \gamma^4 \left( \frac{1}{n^2 - (n - |k|) \frac{\gamma^2}{|k|}} \right)^2 =$$

$$= mc^2 - \frac{1}{2} mc^2 \frac{\gamma^2}{n^2} \left( 1 + \frac{n - |k|}{n} \frac{\gamma^2}{|k|} \right) - \frac{1}{8} mc^2 \frac{\gamma^4}{n^4} \left( 1 + \frac{n - |k|}{n^2} \frac{\gamma^2}{|k|} \right)^2, \quad (28.70)$$

де далі розклади обірвані в тому ж наближенні. Виконуючи всі дії, одержимо

$$W = mc^2 - \frac{1}{2} mc^2 \frac{\gamma^2}{n^2} - \frac{1}{8} mc^2 \frac{\gamma^4}{n^4} \left( \frac{4}{|k|} - \frac{3}{n} \right),$$

або помітивши, що  $mc^2 \gamma^2 = mc^2 e^4 / h^2 c^2 = e^2 / a$ ,

$$W = mc^2 - \frac{e^2}{2an^2} - \frac{e^2}{8a} \frac{\gamma^2}{n^4} \left( \frac{4}{|k|} - \frac{3}{n} \right). \quad (28.71)$$

Одержана формула містить три члени. Перший є постійною релятивістською енергією спокою, другий дає відомий з теорії Шредінгера бальмерівський член і, нарешті, третій доданок визначає релятивістську поправку.

Згідно з одержаною формулою, рівень енергії атома водню, який за теорією Шредінгера залежав лише від  $n$ , розпадається на ряд близьких рівнів, що відповідають всім можливим значенням  $k$  у формулі (28.66). Рівні залежать від  $|k|$ , тобто від  $j$ , а не від  $l$ , так що, наприклад,  $P_{3/2}$  та  $D_{3/2}$  для водню збігаються. Співпадання рівнів, які відповідають протилежним за знаком значенням  $k$ , є характерною рисою чисто кулонівського поля. В загальному випадку центральносиметрично-

Гордоном та Дарвіном. (W. Gordon, Zs. f. Phys, 48, 11 (1928); G. G. Darwin, Proc. Roy. Soc., A 118, 654 (1928)). У формулі, виведеній Зоммерфельдом, квантове число, яке описує тонку структуру, мало інший зміст, воно було зв'язаним з орбітальним моментом кількості руху електрона  $|k| = l + 1$ , в той час коли у нас  $|k| = j + 1/2$ . В зв'язку з цим зіставлення тонкої структури водню з термами лужних металів в новій теорії робиться по-іншому. Див. також Г. Бете, Квантовая механика простейших систем. ОНТИ (1935). Г. Бете и Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз, М. (1960).

го поля (як для валентного електрона у лужному атомі) стани з  $k$  та  $-k$  відрізняються за енергією. Ми маємо в цьому випадку дублет «екранування». Рівні такого дублету відносяться до різних значень  $l$ :  $l = |k| - 1$  та  $l = |k|$ , при тому самому  $j = |k| - 1/2$ .

Два рівні, що відповідають одному і тому ж  $l$  та послідовним значенням  $j$ :  $j = l - 1/2$ ,  $j = l + 1/2$ , утворюють так званий «релятивістський» дублет. В атомах лужних металів є розщеплення рівнів з різними  $l$  — екрануючий ефект, та розщеплення рівнів з різними  $j$  — релятивістський ефект (спіновий). Цей факт можна проілюструвати таким зіставленням рівнів водню з рівнями лужних металів: тонка структура водневого рівня  $n = 3$  та терми атома  $Li$  (див. рис. 26).

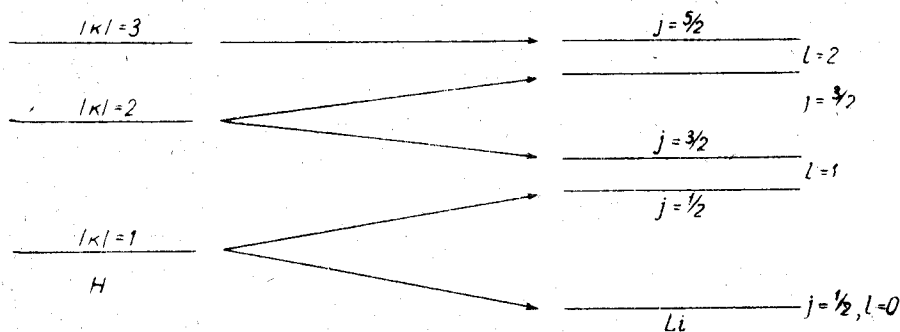


Рис. 26.

Фізична причина спінового дублетного розщеплення полягає в тому, що спіновий магнітний момент взаємодіє з магнітним полем, зумовленим орбітальним рухом електрона. В залежності від орієнтації спінового магнітного моменту відносно цього поля, вздовж чи проти поля, одержуються енергетично відмінні стани. Більш тонкі питання структури спектра енергії, зв'язані з вакуумними ефектами, ми не можемо зараз розглянути. Вакуумними поправками пояснюється ряд фактів, які знайшли експериментальне підтвердження. Зараз відмітимо лише, що важливе експериментальне уточнення було внесене дослідниками Лемба та Резерфорда<sup>1</sup>, які показали, що висновок теорії Дірака про співпадання рівнів з однаковими  $n$  та  $j$  в атомі водню не є точним. В дійсності є зсув рівнів, обумовлений вакуумними ефектами, теоретичний розгляд яких можливий лише в квантовій теорії полів.

<sup>1</sup> W. Lamb, R. Retherford, Phys. Rev., 72, 241 (1947); Збірник «Сдвиг уровней атомных электронов», М., 1950; УФН 45, 553 (1951). А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, Ис. сит. А. А. Соколов, Введение в квантовую электродинамику, Физматгиз (1958), § 46.

## Розділ IX

### ЧАСТИНКИ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ

#### § 29. Орбітальний магнітний момент та спин-орбітальна взаємодія для електрона в центральному полі

Теорія Дірака дає точний опис структури енергетичного спектра в проблемі одного електрона в центральносиметричному електростатичному полі<sup>1</sup>. У ній автоматично враховуються поправки на залежність маси від швидкості та розщеплення рівнів, зв'язане зі спин-орбітальною взаємодією<sup>2</sup>.

Послідовний розгляд магнітних ефектів передбачає побудову теорії на основі рівняння Дірака, оскільки порядок величини поправок, згаданих вище, є однаковим. Але ми в дальшому відмовимося від цього строгого, але складного для нас шляху і будемо оперувати рівняннями нерелятивістської квантової механіки зі спіном. Маючи на увазі розгляд багатоелектронних атомів, систематику спектрів атомів з урахуванням мультиплетної структури і ряд інших проблем, ми зможемо знайти коректні результати на основі цієї більш простої теорії.

#### Орбітальний струм

Розглянемо, за теорією Шредингера, стаціонарний стан електрона в центральному полі при певному значенні проекції моменту кількості руху  $m_z = \hbar m$ . Як відомо, хвильова функція розгляданого стану є такою:

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}. \quad (29.1)$$

Обчислимо густину електричного струму:

$$\vec{S} = -\frac{ie\hbar}{2m_0} \left\{ \psi_{nlm} \vec{\nabla} \bar{\psi}_{nlm} - \bar{\psi}_{nlm} \vec{\nabla} \psi_{nlm} \right\} \quad (29.2)$$

(у сферичних координатах). Знаючи відповідні складові оператора  $\vec{\nabla}$ :

$$\frac{\partial}{\partial r}, \quad \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta}, \quad \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

ми одержуємо<sup>3</sup>

$$S_r = -\frac{ie\hbar}{2m_0} \left\{ \psi_{nlm} \frac{\partial \bar{\psi}_{nlm}}{\partial r} - \bar{\psi}_{nlm} \frac{\partial \psi_{nlm}}{\partial r} \right\}, \quad (29.3)$$

$$S_\vartheta = -\frac{ie\hbar}{2m_0 r} \left\{ \psi_{nlm} \frac{\partial \bar{\psi}_{nlm}}{\partial \vartheta} - \bar{\psi}_{nlm} \frac{\partial \psi_{nlm}}{\partial \vartheta} \right\}, \quad (29.4)$$

<sup>1</sup> Див. кінець попереднього розділу.

<sup>2</sup> Ми проілюструємо цей факт в цьому розділі.

<sup>3</sup> Через  $m_0$  ми позначаємо масу електрона, на відміну від позначення магнітного квантового числа  $m$ .

$$S_z = -\frac{ieh}{2m_0 r \sin\theta} \left\{ \psi_{nlm} \frac{\partial \bar{\psi}_{nlm}}{\partial \varphi} - \bar{\psi}_{nlm} \frac{\partial \psi_{nlm}}{\partial \varphi} \right\}. \quad (29.5)$$

З того, що функції  $R_{nl}(r)$  та  $P_l^m(\cos\theta)$  є дійсними, випливає, що

$$S_r = S_\theta = 0, \quad (29.6)$$

а для  $S_\varphi$  після обчислення одержуємо

$$S_\varphi = -\frac{eh}{m_0 r \sin\theta} \cdot m |\psi_{nlm}|^2. \quad (29.7)$$

Відмінність від нуля однієї «широтної» складової відповідає результату класичного розгляду середнього струму для всіх орбіт, яким властиві однакові значення моменту і його проекції  $m_z$ , та наочним геометричним уявленням, зв'язаним з умовою стабільності системи. Магнітний орбітальний момент атома ми можемо обчислити елементарно.

Сила струму  $dI$ , який тече через елемент площі, розташований у меридіональній площині, дорівнює  $dI = S_\varphi d\sigma$ , у зв'язку з чим

$$d\mathcal{M}_z = \frac{dIf}{c} = \frac{S_\varphi f d\sigma}{c},$$

де  $f = \pi r^2 \sin^2\theta$  — площа, яку обтікає струм, або

$$d\mathcal{M}_z = -\frac{\pi r^2 \sin^2\theta}{c} \frac{ehm}{m_0 r \sin\theta} |\psi_{nlm}|^2 d\sigma, \quad (29.8)$$

де  $m_0$  означає масу електрона, а заряд електрона дорівнює  $-e$ . Для одержання повного магнітного моменту треба взяти суму по всіх трубках струму. Оскільки  $|\psi_{nlm}|^2$  не залежить від  $\varphi$ , а  $d\sigma = r d\theta dr$ , одержуємо

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_z &= -\frac{ehm}{2m_0 c} \int 2\pi r \sin\theta |\psi_{nlm}|^2 d\sigma = \\ &= -\frac{ehm}{2m_0 c} \int |\psi_{nlm}|^2 r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr = -\frac{ehm}{2m_0 c}, \end{aligned}$$

якщо  $\psi_{nlm}$  нормована. Отже,

$$\mathcal{M}_z = -\frac{eh}{2m_0 c} \cdot m = -\mu_B m, \quad (29.9)$$

де  $\mu_B = \frac{eh}{2m_0 c} = 9 \cdot 10^{-21}$  CGSM — магнетон Бора.

Формула (29.9) дає закон квантування проекції орбітального магнітного моменту. Ми можемо утворити відношення проекції магнітного моменту до відповідної проекції механічного моменту кількості руху (гіромагнітне відношення), а саме:

$$\frac{\mathcal{M}_z}{m_z} = -\frac{e}{2m_0 c}, \quad (29.10)$$

яке співпадає з результатом класичної теорії. З огляду на рівноправність всіх трьох осей координат, останню формулу можна узагальнити:

$$\frac{\mathcal{M}_i}{m_{x_i}} = -\frac{e}{2m_0 c} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (29.11)$$

Відповідне відношення для спінового магнітного і механічного моментів має інше значення. Дійсно, з формул попереднього розділу (§§ 26, 27) одержуємо

$$\frac{\mu_{x_i}}{s_{x_i}} = -\frac{e}{m_0 c} \quad (i = 1, 2, 3), \quad (29.12)$$

де через  $\mu_{x_i}$  позначено оператори складових вектора власного магнітного моменту, а через  $s_{x_i}$  — оператори складових вектора спіну. Факт відмінності приведених гіромагнітних відношень є одним з експериментальних доведень існування спіну електрона в зв'язку з поясненням відомого ефекту Ейнштейна — де Гааза<sup>1</sup>.

#### Спін-орбітальна взаємодія

Повернемося ще раз до рівняння Дірака. Для ілюстрації того, що рівняння Дірака для електрона в центральному полі враховує всі поправки, як зв'язані з релятивістською залежністю маси від швидкості, так і спінові, і автоматично охоплює спін-орбітальну взаємодію, треба в рівнянні Дірака провести послідовний розклад по степенях  $\frac{v}{c}$ . Рівняння Паулі, з цієї точки зору, одержується лише як перше наближення. Отже, наближення, використане нами у § 27 для одержання рівняння Паулі, є зараз недостатнім. Фактично такий більш точний розгляд ми і провели при аналізі радіальних функцій у § 28, але зараз ми це проробимо спеціально для явного одержання членів, що описують спін-орбітальну взаємодію. Запишемо рівняння Дірака для стаціонарних станів у полі з центральною симетрією у відсутності яких-небудь інших полів:

$$[c(\alpha_1 p_x + \alpha_2 p_y + \alpha_3 p_z) + mc^2 \alpha_4] \psi + U(r) \psi = W \psi. \quad (29.13)$$

Прийmemo для зручності матриці  $\alpha$ , за Діраком, рівними:  $\alpha_1 = \rho_1 \sigma_1$ ,  $\alpha_2 = \rho_1 \sigma_2$ ,  $\alpha_3 = \rho_1 \sigma_3$ ,  $\alpha_4 = \rho_3$ , де матриці  $\rho_i$ ,  $\sigma_i$  визначені формулами (24.11) та (24.13). Далі уявімо собі діраківський спінор чотиривимірного простору як сукупність двох спінорів тривимірного простору  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ . Тоді рівняння можна записати так:

$$\begin{aligned} c \vec{p} \vec{\sigma} \varphi_1 - (E + 2mc^2 - U) \varphi_2 &= 0, \\ c \vec{p} \vec{\sigma} \varphi_2 - (E - U) \varphi_1 &= 0, \end{aligned} \quad (29.14)$$

де  $\vec{\sigma}(\sigma_1^0, \sigma_2^0, \sigma_3^0)$  — спіновий вектор, помножений на  $\frac{2}{\hbar}$ ,  $W$  покладено рівним  $E + mc^2$  і використано той факт, що у обраному представленні матриць  $\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\alpha_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ , тобто матриці розщеплені (1, 0 — дворядна одинична та нульова матриці). Будемо в дальшому вважати, що  $E$  та  $U$  малі у порівнянні з  $mc^2$ . З рівнянь (29.14) легко бачити, що при цих умовах  $\varphi_2$  за порядком величин дорівнює  $\frac{v}{c} \varphi_1$ ; включимо «малу» функцію  $\varphi_2$ , підставляючи

$$\varphi_2 = (E + 2mc^2 - U)^{-1} c \vec{p} \vec{\sigma} \varphi_1 \quad (29.15)$$

у друге рівняння (29.14):

<sup>1</sup> Див. И. Е. Тамм, Основы теории электричества, ОГИЗ, Гостехиздат (1946), § 71.

$$E\varphi_1 = \frac{1}{2m} \vec{\sigma} \vec{p} f(r) \vec{\sigma} \vec{p} \varphi_1 + U\varphi_1, \quad (29.16)$$

де

$$f(r) = \left(1 + \frac{E-U}{2mc^2}\right)^{-1}. \quad (29.17)$$

Для дальшого нам треба зробити певні апроксимації. Для атомів завжди  $(E-U) \ll 2mc^2$  у всьому просторі, крім області, що безпосередньо оточує ядро. Коли ми в першому наближенні покладемо  $f(r) = 1$ , то одержимо рівняння Шредінгера нерелятивістської теорії без урахування спін-орбітальної взаємодії, бо в цьому разі в (29.16) вираз, залежний від спінів, дорівнює  $(\vec{\sigma} \vec{p})^2 = p^2$ . При наявності зовнішнього електромагнітного поля відбулась би лише заміна:  $\vec{p} \rightarrow \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}$  та  $p^2 \rightarrow \left[\vec{\sigma} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}\right)\right]^2 = \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}\right)^2 + \frac{\hbar e}{c} (\vec{\sigma} \vec{\mathcal{H}})$ . Тобто в першому наближенні ми, дійсно, одержуємо рівняння Паулі. Тепер перейдемо до наступного наближення. Для цього розглянемо тотожність

$$(\vec{\sigma} \vec{p}) f(r) (\vec{\sigma} \vec{p}) \psi = f(r) (\vec{\sigma} \vec{p})^2 \psi + [(\vec{\sigma} \vec{p}) f(r)] [(\vec{\sigma} \vec{p}) \psi]. \quad (29.18)$$

Перший член правої частини рівний  $f(r) p^2 \psi$ . Для обчислення другого члена зауважимо, що на підставі відомих правил перестановки для  $\vec{p}$  та  $f(x, y, z)$  має місце рівність

$$(\vec{\sigma} \vec{p}) f(r) = -i\hbar \frac{f'(r)}{r} \vec{r} \vec{\sigma},$$

за допомогою якої цей член одержується у вигляді

$$-i\hbar \frac{f'(r)}{r} (\vec{r} \vec{\sigma}) (\vec{p} \vec{\sigma}) \psi = f'(r) \left(-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar m \vec{\sigma}}{r}\right) \psi, \quad (29.19)$$

де  $\vec{m} = \vec{r} \times \vec{p}$  — оператор орбітального моменту кількості руху. Покладаючи в новому наближенні

$$f(r) = \left(1 + \frac{E-U}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{E-U}{2mc^2}; \quad f'(r) = \frac{U'(r)}{2mc^2}, \quad (29.20)$$

ми одержимо рівняння (29.16) у формі

$$E\varphi_1 = \frac{1}{2m} \left(1 - \frac{E-U}{2mc^2}\right) \vec{p}^2 \varphi_1 + U\varphi_1 + \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \vec{m} \cdot \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \varphi_1 - \frac{\hbar^2 U'(r)}{4m^2 c^2} \frac{\partial \varphi_1}{\partial r},$$

або, оскільки  $E-U(r)$  приблизно дорівнює  $p^2/2m$ , остаточно,

$$E\varphi_1 = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 \varphi_1 + U(r) \varphi_1 - \frac{\vec{p}^4}{8m^3 c^2} \varphi_1 + \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \vec{m} \cdot \vec{s} \varphi_1 - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{dU}{dr} \frac{\partial \varphi_1}{\partial r}, \quad (29.21)$$

де  $\vec{s} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$  — оператор спінового моменту кількості руху.

Перші два члени в правій частині дають нерелятивістський гамільтоніан Шредінгера (без спіну, бо ми не розглядали зовнішнього магнітного поля), третій член дає у першому наближенні класичну поправку на залежність маси від швидкості, четвертий член — описує спін-орбітальну взаємодію. Останній член є релятивістською поправкою

до потенціальної енергії, але не має класичного аналога<sup>1</sup>. Слід зауважити, що таку саму за виглядом формулу для члена, що описує спін-орбітальну взаємодію, одержали Френкель і незалежно Томас в рамках класичної механіки<sup>2</sup> на основі моделі електрона як дзиги.

#### Проекція спіну як динамічна змінна

У нерелятивістській квантовій механіці зі спіном хвильовою функцією є спінор тривимірного простору  $\psi(\psi_1, \psi_2)$ . Розрізнити компоненти спінора можна, вводячи нову динамічну змінну  $s_z$  і вважаючи хвильову функцію в координатному представленні залежною від цієї змінної:

$$\psi = \psi(x, y, z, s_z, t), \quad (29.22)$$

де четверта, спінова координата приймає лише два значення:  $\pm \frac{\hbar}{2}$ .

Це означає, що

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \psi(x, y, z, +\frac{\hbar}{2}, t), \\ \psi_2 &= \psi(x, y, z, -\frac{\hbar}{2}, t). \end{aligned} \quad (29.23)$$

Маючи на увазі задачу про один електрон в центральному полі, ми можемо твердити, що компоненти спінора будуть різними лише тоді, коли враховується спін-орбітальна взаємодія. Дійсно, при нехтуванні спін-орбітальною взаємодією гамільтоніан перетворюється в гамільтоніан Паулі:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_k \left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right)^2 - e\varphi + U(r) + \frac{e}{mc} (\vec{s} \vec{\mathcal{H}}).$$

Якщо магнітне поле однорідне і спрямоване по осі  $z$ , то в останньому члені є лише оператор  $s_z$ , який комутує з  $H$ , а множник при  $s_z$  не залежить від координат. Отже, маємо, що  $s_z$  зберігається та координатні та спінові змінні розділяються:<sup>3</sup>

$$\psi(x, y, z, s_z, t) = \psi(x, y, z, t) S_\alpha(s_z). \quad (29.24)$$

Спінова функція  $S_\alpha(s_z)$  є, фактично, вказівкою на стан спіну. Індекс  $\alpha$  приймає два значення  $1/2$  та  $-1/2$ ; перше означає, що проекція спіну на обрану вісь  $z$  дорівнює  $\frac{\hbar}{2}$ , а друге вказує на стан з проекцією спіну, рівною  $-\frac{\hbar}{2}$ . Функція  $S_\alpha(s_z)$  як функція незалежної змінної  $s_z$  визначається так:

$$\begin{aligned} S_{1/2}\left(\frac{\hbar}{2}\right) &= 1 & S_{1/2}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) &= 0 \\ S_{-1/2}\left(\frac{\hbar}{2}\right) &= 0 & S_{-1/2}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) &= 1. \end{aligned} \quad (29.25)$$

Спінові функції  $S_\alpha(s_z)$  володіють формальними властивостями ортогональності і є нормованими, тобто

$$\sum_{s_z} S_\alpha(s_z) S_\beta(s_z) = \delta_{\alpha\beta}. \quad (29.26)$$

<sup>1</sup> Обговорення цього члена можна знайти в книзі Е. Кондона, Г. Шортлі, Теорія атомних спектрів, ИЛ (1949), гл. V, § 5.

<sup>2</sup> I. Frenkel, Zs. f. Phys., 37, 243 (1926); L. H. Thomas, Nature, 107, 514 (1926).

<sup>3</sup> Ми позначаємо власне значення оператора  $s_z$  тим самим символом  $s_z$ .

Нагадаємо ще раз, що в загальному випадку для одного оптичного електрона (коли враховано спін-орбітальну взаємодію) стани дискретного спектра треба нумерувати трьома квантовими числами  $n$ ,  $l$  та  $j$ :

$$E = E_{nl},$$

а хвильові функції треба буде уявити в такому вигляді:

$$\psi = \psi_{nlm_j}(r, \vartheta, \varphi, s_z), \quad (29.27)$$

де  $m_j = m + \frac{1}{2}$  квантує оператор  $M_z$ . Беручи до уваги (28.10) та (28.30), маємо, що  $m_j$  може набувати таких значень:

$$m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm j. \quad (29.28)$$

Спін-орбітальна взаємодія обумовлює так звану мультиплетну структуру спектра. У випадку одного оптичного електрона ми мали дублетну структуру, але для атомів з більшою кількістю оптичних (зовнішніх) електронів, як ми побачимо далі, ця структура є, відповідно, більш складною. При урахуванні мультиплетної структури залишається виродження по  $m_j$ , тобто кожному рівню  $E_{nl}$  відповідає  $(2j + 1)$  станів, які відрізняються орієнтацією повного моменту  $\vec{M}$  в просторі. Це виродження може бути знятим при наявності зовнішнього магнітного поля.

### § 30. Розщеплення спектральних ліній у магнітному полі (ефект Зеемана)

Коли атом з одним валентним електроном вміщений у зовнішнє магнітне поле, його рівні енергії розщеплюються на кілька компонент. Відповідно до цього виникає картина розщеплення спектральних ліній, або так званий ефект Зеемана. Для розгляду теорії цього явища<sup>1</sup> треба виходити з рівняння Дірака для одного електрона в центральному полі, створеному ядром і всіма внутрішніми електронами, та у зовнішньому однорідному магнітному полі  $\vec{\mathfrak{H}}$ . Енергія взаємодії, яка викликає розщеплення рівнів, складається з двох частин — одна виникає завдяки спіну електрона, а друга зв'язана з орбітальним магнітним моментом. Але ми зробимо розрахунок у більш простий спосіб. Не будемо спочатку брати до уваги спін-орбітальну взаємодію, інакше кажучи, розглянемо спочатку випадок, коли спінове розщеплення є дуже незначним у порівнянні з магнітним розщепленням. Цей випадок називають випадком сильного магнітного поля або ефектом Пашена—Бака.

В такому разі ми можемо, відкинувши члени, які описують релятивістські поправки та спін-орбітальну взаємодію, виходити з рівняння Паулі.

Запишемо рівняння Паулі у вигляді

$$\left[ \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + U(r) + \frac{eh}{2mc} (\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{H}}) \right] \psi = E\psi, \quad (30.1)$$

де член взаємодії спінового моменту з зовнішнім магнітним полем дорівнює

$$\frac{eh}{2mc} (\vec{\sigma} \vec{\mathfrak{H}}) = \frac{e}{2mc} \vec{\mathfrak{H}} \cdot 2\vec{s}. \quad (30.2)$$

Далі, розкриваючи вираз  $\frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2$ , одержимо

$$\frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + \frac{e}{2mc} (\vec{p} \vec{A} + \vec{A} \vec{p}) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2. \quad (30.3)$$

Якщо ми оберемо калібровку  $\text{div} \vec{A} = 0$ , що завжди можливо, то одержимо

$$\vec{p} \vec{A} \psi = -ih\psi \text{div} \vec{A} - ih\vec{A} \text{grad} \psi = \vec{A} \vec{p} \psi$$

і гамільтоніан Паулі набуде вигляду

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U(r) + \frac{e}{mc} \vec{A} \vec{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + \frac{e}{2mc} \vec{\mathfrak{H}} \cdot 2\vec{s}. \quad (30.4)$$

Для однорідного магнітного поля  $\vec{\mathfrak{H}}$  можна покласти

$$\vec{A} = \frac{1}{2} [\vec{\mathfrak{H}} \times \vec{r}], \quad (30.5)$$

що легко перевірити з того, що

$$\text{rot} \vec{A} = \frac{1}{2} \text{rot} [\vec{\mathfrak{H}} \times \vec{r}] = \frac{1}{2} (\vec{r} \text{grad} \vec{\mathfrak{H}} - \vec{r} \text{div} \vec{\mathfrak{H}} - \vec{\mathfrak{H}} \text{grad} \vec{r} + \vec{\mathfrak{H}} \text{div} \vec{r})$$

і при постійному  $\vec{\mathfrak{H}}$  дає саме рівність  $\text{rot} \vec{A} = \vec{\mathfrak{H}}$ .

Нехтуючи далі членом, який містить квадрат вектора-потенціалу, у порівнянні з членом, лінійним відносно  $\vec{A}$ <sup>1</sup>, і записуючи останній у формі

$$\frac{e}{mc} \vec{A} \vec{p} = \frac{e}{2mc} [\vec{\mathfrak{H}} \times \vec{r}] \vec{p} = \frac{e}{2mc} \vec{\mathfrak{H}} [\vec{r} \times \vec{p}] = \frac{e}{2mc} \vec{\mathfrak{H}} \vec{m}, \quad (30.6)$$

ми одержимо гамільтоніан Паулі в прийнятому наближенні

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(r) + \frac{e}{2mc} \vec{\mathfrak{H}} (\vec{m} + 2\vec{s}). \quad (30.7)$$

Якщо обрати тепер напрямок магнітного поля за вісь  $z$ , то

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(r) + \frac{e\vec{\mathfrak{H}}}{2mc} (m_z + 2s_z). \quad (30.8)$$

Рівняння Паулі в розгорненому вигляді дає систему:

$$\begin{aligned} H_0 \psi_1 + \frac{e\vec{\mathfrak{H}}}{2mc} (m_z + h) \psi_1 &= E\psi_1, \\ H_0 \psi_2 + \frac{e\vec{\mathfrak{H}}}{2mc} (m_z - h) \psi_2 &= E\psi_2, \end{aligned} \quad (30.9)$$

де  $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r)$ .

Оператори  $H_0$  та  $m_z$  комутують, отже, власні функції оператора  $H_0$  для власного значення  $E_{nl}$ :

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) S_{1/2}(s_z) \text{ та } \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) S_{-1/2}(s_z), \quad (30.10)$$

<sup>1</sup> Підрахунок показує, що навіть при полях порядку  $2 \cdot 10^8$  гаусс член, квадратичний по  $\vec{A}$ , становить лише приблизно одну десятитисячну частину від лінійного члена.

<sup>1</sup> W. Heisenberg, P. Jordan, Zs. f. Phys., 37, 263 (1926); G. G. Darwin, Proc. Roy. Soc., A 115, 1 (1927).



де

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$$

є одночасно розв'язками рівнянь (30.9).

Дійсно, оскільки  $m_z \psi_{nlm} = hm \psi_{nlm}$ , одержуємо, що перша функція задовольняє першому з рівнянь (30.9) для власного значення

$$E = E_{nl} + \frac{eh\mathfrak{H}}{2mc} (m+1) \quad \left( s_z = \frac{h}{2} \right), \quad (30.11)$$

а друга функція є розв'язком другого рівняння для власного значення

$$E = E_{nl} + \frac{eh\mathfrak{H}}{2mc} (m-1) \quad \left( s_z = -\frac{h}{2} \right). \quad (30.12)$$

Отже, у прийнятому нами наближенні хвильові функції не змінюються під дією магнітного поля, але виродження по магнітному квантовому числу  $m$  знімається. Приведемо як приклад картину розщеплення  $p$  та  $s$ -термів. Розщеплення  $p$ -терма одержується з формул (30.11), (30.12), коли розглянути всі можливі значення  $m = -1, 0, 1$ ; розщеплення  $s$ -терма одержується лише за рахунок спіну ( $l=0, m=0$ ).

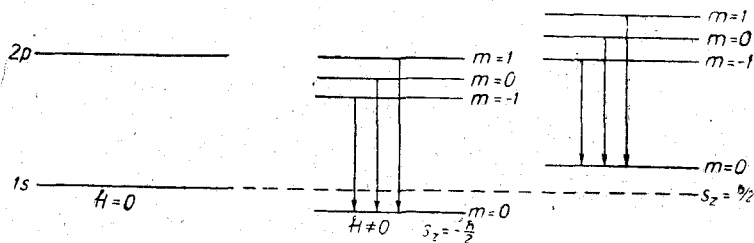


Рис. 28.

У зв'язку з розщепленням рівнів виникає відповідне розщеплення спектральних ліній. Так, для дипольного випромінювання дозволеними є переходи, коли  $m$  змінюється на  $\pm 1$  або залишається незмінним; крім того, під дією світла переходи із зміною спіну є практично неможливі завдяки дуже слабкій взаємодії магнітного спінового моменту з полем світлової хвилі. На підставі цього треба розглядати лише переходи із незмінним спіном та відповідною до правил відбору зміною  $m$ , як зображено на рис. 28. Відповідні частоти спектральних ліній визначаються за борівською формулою:

$$\omega = \frac{E_{nlm} - E_{n'l'm'}}{h} = \omega_0 + \frac{e\mathfrak{H}}{2mc} (m - m'), \quad (30.13)$$

$$\omega_0 = \frac{E_{nl} - E_{n'l'}}{h}$$

Надаючи різні  $m - m'$  можливі значення  $0, \pm 1$ , ми одержуємо розщеплення спектральної лінії — одну компоненту з незмінною частотою  $\omega_0$  та дві компоненти з частотою, зсуною на  $\pm \frac{e\mathfrak{H}}{2mc}$ . Одержаний триплет є прикладом так званого нормального ефекту Зеемана. Відсутність константи Планка  $h$  в нашій остаточній формулі вказує на те, що одержаний результат повинен співпадати з класичним. Дійсно, за класичною теорією ми одержуємо в розгляненому випадку такий же

результат, причому пояснення ефекту за класичною теорією полягає в прецесії орбіти у магнітному полі з ларморівською частотою  $\Omega_L = \frac{e\mathfrak{H}}{2mc}$ .

В нормальному ефекті Зеемана кожна конфігурація розщеплюється симетрично на  $2l+3$  еквідистантні компоненти, які відповідають  $2l+3$  (у випадку  $l=0$  — двом) можливим значенням  $m_z + 2s_z$ . При цьому залишається часткове виродження, зв'язане з тим, що задане значення  $m + 2m_s$  (де через  $hm_s$  позначене власне значення оператора  $s_z$ ) може бути одержане двома шляхами:  $m+1, (m+2) - 1$ .

Коли тепер врахувати як мале збурення відкинуту на початку слабкої спін-орбітальної взаємодії, то в деяких випадках ми можемо одержати додаткове розщеплення!

#### Розщеплення спектральних ліній у слабкому магнітному полі

Розглянемо тепер протилежний, у певному сенсі, випадок. А саме, нехай зееманівське розщеплення мале у порівнянні зі спіновим дублетом. Тобто:

$$\frac{eh}{2mc} \mathfrak{H} \ll |\Delta E_{jl}|, \quad (30.14)$$

де  $\Delta E_{jl} = E_{nlj} - E_{n'l'j}$ .

Ми можемо вважати, що в цьому випадку, який ми будемо називати випадком слабого поля, взаємодія із зовнішнім магнітним полем та спін-орбітальна взаємодія обмінюються ролями з точки зору теорії збурень у порівнянні з попередньо розглянутим випадком сильного поля. Дійсно, тепер треба за гамільтоніан незбуреної задачі прийняти

$$H_0 + H_1, \quad (30.15)$$

де  $H_1$  — частина повного гамільтоніана, яка є відповідальною за мультиплетну структуру рівнів і включає в себе спін-орбітальну взаємодію, а оператор

$$H_M = \frac{e\mathfrak{H}}{2mc} (m_z + 2s_z) \quad (30.16)$$

розглядати як збурення.

Загальна картина явища значно ускладнюється. Кожний рівень при врахуванні мультиплетної структури, при відсутності зовнішнього магнітного поля є  $2j+1$ -кратно виродженим. Прикладене магнітне поле знімає виродження, і кожен рівень розщеплюється на відповідну кількість компонент.

Для розрахунку в першому наближенні теорії збурень треба обчислити матричні елементи енергії збурення:

$$(H_M)_{n,ljm; n'l'j'}. \quad (30.17)$$

Це впливає з того, що при врахуванні мультиплетної структури стани незбуреної системи визначаються квантовими числами  $n, l, j, m$ , а різні рівні енергії — числами  $n, l, j$ , і ми повинні у першому наближенні взяти до уваги матричні елементи енергії збурення для різних вироджених станів рівня  $n, l, j$ .

<sup>1</sup> Див. Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, ОНТИ (1935), гл. IIА. Г. Бете и Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз (1960), гл. IIIа.

Для обчислення матричних елементів  $(n, l, j, m_j | \Omega_L (m_z + 2s_z) | n, l, j, m_j)$  зручно виразити  $H_M$  через оператор  $M_z$ :

$$H_M = \frac{e\hbar}{2mc} (m_z + 2s_z) = \Omega_L (M_z + s_z) \quad (30.18)$$

і обрахувати оператор  $s_z \vec{M}^2$ :

$$s_z \vec{M}^2 = s_z (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) = M_z (s_x M_x + s_y M_y + s_z M_z) + R, \quad (30.19)$$

де

$$R = (s_z M_x - M_z s_x) + (s_z M_y - M_z s_y), \quad (30.20)$$

тобто

$$s_z \vec{M}^2 = M_z (\vec{sM}) + R. \quad (30.21)$$

З виразу  $\vec{M} = \vec{m} + \vec{s}$  легко одержати формулу

$$(\vec{sM}) = \frac{1}{2} (\vec{M}^2 - \vec{m}^2 + \vec{s}^2) \quad (30.22)$$

і записати (30.21) так:

$$s_z \vec{M}^2 = \frac{1}{2} M_z (\vec{M}^2 - \vec{m}^2 + \vec{s}^2) + R. \quad (30.23)$$

Якщо тепер обрати представлення, у якому  $\vec{M}^2$  є діагональним, то останнє рівняння можна буде розділити на діагональну матрицю  $\vec{M}^2$ , оскільки діагональна матриця може розглядатись не як оператор, а як число. Тоді

$$s_z = \frac{M_z}{2\vec{M}^2} \left\{ \vec{M}^2 - \vec{m}^2 + \vec{s}^2 \right\} + \frac{R}{\vec{M}^2}$$

і

$$H_M = \Omega_L M_z \left( 1 + \frac{\vec{M}^2 - \vec{m}^2 + \vec{s}^2}{2\vec{M}^2} \right) + \Omega_L \frac{R}{\vec{M}^2}. \quad (30.24)$$

Легко показати прямим обчисленням, що матричні елементи оператора  $R$  відмінні від нуля лише коли  $j \neq j'$  і в прийнятому наближенні не дають вкладу, отже,

$$H_M = \Omega_L M_z \left( 1 + \frac{\vec{M}^2 - \vec{m}^2 + \vec{s}^2}{2\vec{M}^2} \right), \quad (30.25)$$

де  $M_z$ ,  $\vec{M}^2$ ,  $\vec{m}^2$  та  $\vec{s}^2$  можна розглядати як діагональні матриці, бо відповідні оператори всі комутують між собою і їх матриці можуть бути приведені до діагонального вигляду одночасно<sup>1</sup>.

Взявши це до уваги, ми одержимо матричні елементи  $H_M$ , коли підставимо у (30.25):  $M_z = \hbar m$ ,  $\vec{M}^2 = \hbar^2 j(j+1)$ ,  $\vec{m}^2 = \hbar^2 l(l+1)$ ,  $\vec{s}^2 = \hbar^2 l_s(l_s+1)$ . Таким чином,

$$H_M = \hbar \Omega_L m_j \left\{ 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)}{2j(j+1)} \right\}. \quad (30.26)$$

<sup>1</sup> Відповідне представлення реалізується за допомогою спільної системи власних функцій.

Позначивши

$$1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)}{2j(j+1)} = g, \quad (30.27)$$

ми можемо поправку до енергії рівня  $E_{nlj}$  записати так:

$$\Delta E_{nljm_j} = \hbar \Omega_L g m_j, \quad m_j = m + \frac{1}{2}, \quad (30.28)$$

де величина  $g$  називається множителем Ланде<sup>1</sup>.

Оскільки для розглянутого випадку одного оптичного електрона  $l_s = \frac{1}{2}$ , одержана формула описує розщеплення в слабкому магнітному полі (складний ефект Зеемана) рівня, який характеризується квантовими числами  $l$  та  $j$ , незалежно від  $n$ . Справедливість формули (30.28) для всіх дублетів одноелектронних атомів та іонів була давно виявлена експериментально і в свій час формула, аналогічна (30.28), називалась правилом Престона.

Коли зовнішнє магнітне поле є таким, що  $\hbar \Omega_L$  і інтервали тонкої структури одного порядку величини, розгляд явища вже не є таким простим<sup>2</sup>. В цьому разі спін-орбітальну взаємодію і енергію у зовнішньому магнітному полі треба враховувати рівноправно. Інакше кажучи, за збурення треба обрати оператор вигляду

$$H_M + H_1 = \Omega_L (m_z + 2s_z) + \xi(r) \vec{m} \vec{s}, \quad (30.29)$$

де, згідно з (29.21),

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr}.$$

$\frac{\partial H}{\partial \mathcal{K}_y}$

### § 31. Парамагнетизм та діамagnetизм

Для розгляду магнітних властивостей атомних систем з точки зору індукованого зовнішнім магнітним полем магнітного моменту використовуємо загальне визначення складових магнітного моменту системи:

$$\mathfrak{M}_x = - \frac{\partial H}{\partial \mathfrak{H}_x}; \quad \mathfrak{M}_y = - \frac{\partial H}{\partial \mathfrak{H}_y}; \quad \mathfrak{M}_z = - \frac{\partial H}{\partial \mathfrak{H}_z}, \quad (31.1)$$

де  $\mathfrak{M}_x$ ,  $\mathfrak{M}_y$ ,  $\mathfrak{M}_z$  — компоненти оператора магнітного моменту,  $H$  — оператор Гамільтона розглядуваної системи, а  $\mathfrak{H}_x$ ,  $\mathfrak{H}_y$ ,  $\mathfrak{H}_z$  — компоненти напруженості магнітного поля.

Ми обмежимося зараз розглядом «одноелектронних атомів», тобто систем, моделлю яких є один електрон у полі з центральною симетрією, і виходитимемо з відповідного гамільтоніана Паулі:

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A})^2 + U(r) + \frac{e}{mc} (\vec{s}\mathfrak{H}); \quad (31.2)$$

<sup>1</sup> Ця ж сама формула може бути знайдена з загальної теорії Дірака послідовним шляхом та подана у вигляді

$$\Delta E = \hbar \Omega_L \left( m + \frac{1}{2} \right) g, \\ g = \frac{k}{k - \frac{1}{2}}, \quad m = -|k|, \dots, |k| - 1,$$

<sup>2</sup> Див. Е. Кондон і П. Шортли, loc. cit, гл. V, § 10.

Спрямуємо вісь  $z$  обраної системи координат вздовж напрямку магнітного поля, тоді вектор-потенціал можна подати у формі

$$A_x = -\frac{\mathfrak{H}}{2}y, \quad A_y = \frac{\mathfrak{H}}{2}x, \quad A_z = 0. \quad (31.3)$$

Диференціюючи (31.2) по  $\mathfrak{H}_z$ , одержуємо

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{e}{mc} \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right) \frac{\partial \vec{A}}{\partial \mathfrak{H}_z} - \frac{e}{mc} s_z. \quad (31.4)$$

Підставляючи сюди значення складових вектор-потенціалу та беручи до уваги, що  $x p_y - y p_x = m_z$ , одержимо:

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{e}{2mc} (m_z + 2s_z) - \frac{e^2 \mathfrak{H}}{4mc^2} (x^2 + y^2), \quad (31.5)$$

або

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{e}{2mc} (M_z + s_z) - \frac{e^2 \mathfrak{H}}{4mc^2} (x^2 + y^2).$$

Розглянемо обидві частини магнітного моменту, зокрема. Перша частина не залежить від напруженості поля. Її власні значення можна визначити за допомогою складного ефекту Зеемана. Дійсно, додаткова енергія  $\Delta E$  за (30.28) є рівною

$$\Delta E = \frac{he\mathfrak{H}}{2mc} \left( m + \frac{1}{2} \right) g \quad (31.6)$$

і за формулою (30.18) може бути записана у вигляді потенціальної енергії перманентного магнітного моменту у зовнішньому магнітному полі

$$\Delta E = -(\mathfrak{H} \mathfrak{M}_z), \quad \mathfrak{M}_z^{(1)} = -\frac{e}{2mc} (M_z + s_z). \quad (31.7)$$

Отже, власні значення  $\mathfrak{M}_z^{(1)}$  відрізняються від  $\Delta E$  множником  $-\mathfrak{H}$ .

$$\mathfrak{M}_z^{(1)} = -\frac{eh}{2mc} \left( m + \frac{1}{2} \right) g. \quad (31.8)$$

Оскільки  $m + \frac{1}{2}$  приймає півцілі додатні та від'ємні значення, енергетичні поправки  $\Delta E$  можуть бути як від'ємні, так і додатні. Але в стані статистичної рівноваги системи, яка складається із слабо взаємодіючих між собою однакових атомів (квазіідеальний газ), від'ємні поправки будуть більш імовірними, тобто більш імовірними будуть додатні значення  $\mathfrak{M}_z^{(1)}$ . В середньому момент атома  $\mathfrak{M}_z^{(1)}$  буде додатний і ми матимемо парамагнетизм — середній момент, паралельний до поля. Другий член, пропорційний до напруженості поля

$$\mathfrak{M}_z^{(2)} = -\frac{e^2 \mathfrak{H}}{4mc^2} (x^2 + y^2), \quad (31.9)$$

репрезентує атомний діамагнітний момент, бо в будь-якому стані  $x^2 + y^2 > 0$ . Формула (31.9) визначає індукований полем магнітний момент, завжди спрямований проти поля. Діамагнітний момент атома завжди відмінний від нуля, але в деяких випадках він може перекритись парамагнітним моментом.

Порівняємо порядок величини  $\mathfrak{M}_z^{(1)}$  та  $\mathfrak{M}_z^{(2)}$ . Легко бачити, що

$$\mathfrak{M}_z^{(1)} \sim \frac{eh}{2mc} \quad \text{та} \quad |\mathfrak{M}_z^{(2)}| \sim \frac{e^2 \mathfrak{H}}{2mc^2} a^2, \quad (31.10)$$

де  $a$  характеризує розміри атома, і в зв'язку з тим, що напруженості реальних полів задовольняють умові

$$\mathfrak{H} \ll \frac{hc}{e^2} \frac{e}{a^2} = 137 \frac{e}{a^2}, \quad (31.11)$$

маємо

$$|\mathfrak{M}_z^{(2)}| \ll |\mathfrak{M}_z^{(1)}|.$$

Для одноелектронних атомів  $\mathfrak{M}_z^{(1)}$  ніколи не дорівнює нулеві і в них ми завжди матимемо парамагнетизм. Для атомів з декількома електронами можуть бути різні випадки.

Для атомів з парним числом електронів повний момент кількості руху може бути рівним нулю, а разом з ним дорівнюватиме нулеві і відповідний перманентний магнітний момент. В такому разі буде спостерігатись діамагнетизм. Як ми побачимо далі, прикладом діамагнітного газу може бути гелій, атоми якого перебувають в основному стані.

#### Вільний електрон в однорідному магнітному полі

Застосуємо гамільтоніан Паулі для визначення власних значень енергії електрона, який рухається в однорідному магнітному полі. Оберемо вісь  $z$  в напрямку магнітного поля і відповідний вектор-потенціал візьмемо, для зручності, у формі:

$$A_x = -\mathfrak{H}y, \quad A_y = A_z = 0. \quad (31.12)$$

Покладаючи в рівняння (31.2)  $U(r) = 0$  та підставивши вирази для складових вектор-потенціалу, запишемо гамільтоніан Паулі:

$$H = \frac{1}{2m} \left( p_x - \frac{e\mathfrak{H}}{c} y \right)^2 + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{e}{mc} (s_z \mathfrak{H}). \quad (31.13)$$

Як ми вже знаємо, в цьому випадку координатні та спінові змінні розділяються і власні функції є добутками координатної функції на відповідну спінову. Відокремлюючи змінні, ми одержимо для координатної функції рівняння:

$$\left[ \frac{1}{2m} \left( p_x - \frac{e\mathfrak{H}}{c} y \right)^2 + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{he}{mc} m_s \mathfrak{H} \right] \psi = E\psi, \quad (31.14)$$

де  $m_s$  означає число, рівне  $\pm 1/2$ . Оператор  $H$  не містить явно координат  $x$  та  $z$  і через це комутує з  $p_x$  та  $p_z$ . Таким чином,  $p_x$  та  $p_z$  є інтегралами руху і ми можемо шукати розв'язок (31.14) у вигляді

$$\psi = e^{\frac{i}{h}(a_x x + \beta z)} \varphi(y). \quad (31.15)$$

Підстановка цього виразу в рівняння приводить до розділення змінних і до такого рівняння для невідомої функції  $\varphi(y)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi'' + \frac{m\omega_0^2}{2} (y - y_0)^2 \varphi + \frac{\beta^2}{2m} \varphi + \frac{eh\mathfrak{H}}{mc} m_s \varphi = E\varphi, \quad (31.16)$$

де  $\omega_0 = \frac{e\mathfrak{H}}{mc}$ ,  $y_0 = \frac{ac}{e\mathfrak{H}}$ , або

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi'' + \frac{m\omega_0^2}{2} (y - y_0)^2 \varphi = \left( E - \frac{\beta^2}{2m} - \frac{eh\mathfrak{H}}{mc} m_s \right) \varphi. \quad (31.17)$$

Одержане рівняння збігається з рівнянням Шредингера для лінійного гармонічного осцилятора, який коливається з частотою  $\omega_0$  навколо точки  $y_0$ .

Звідки випливає, що

$$E - \frac{\beta^2}{2m} - \frac{eh\mathfrak{H}}{mc} m_s = h\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{eh\mathfrak{H}}{mc} \left( n + \frac{1}{2} \right),$$

або

$$E_{n\beta m_s} = \frac{eh\mathfrak{H}}{mc} \left( n + \frac{1}{2} + m_s \right) + \frac{\beta^2}{2m}, \quad n = 0, 1, \dots, \quad (31.18)$$

де  $\beta$  є власне значення оператора  $p_z$ . Відповідні власні функції нам теж відомі:

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}(\alpha x + \beta z)} e^{-\frac{e\mathfrak{H}}{2c\hbar}(y-y_0)^2} H_n \left[ \sqrt{\frac{e\mathfrak{H}}{c\hbar}} (y - y_0) \right], \quad (31.19)$$

де  $H_n$  — поліном Чебишева—Ерміта (див. § 8).

Енергія, яка описується членом

$$\frac{eh\mathfrak{H}}{mc} \left( n + \frac{1}{2} \right),$$

відповідає рухові в площині  $(x, y)$ , перпендикулярній до напрямку поля. У відповідній задачі класичної механіки цей рух відбувається по обводу кола з нерухомим центром. Інтеграл руху  $y_0$  відповідає класичній  $y$ -координаті центра кола. Поряд з цим інтегралом руху є ще один:

$$x_0 = x + \frac{cp_y}{e\mathfrak{H}}$$

і, таким чином, величина

$$x_0 = x + \frac{c\gamma}{e\mathfrak{H}}, \quad (31.20)$$

де  $\gamma$  є власним значенням оператора  $p_y$ , зберігається. Ця величина відповідає класичній  $x$ -координаті центра кола. Але хоч оператори  $x_0$  та  $y_0$  комутують з  $H$  і є інтегралами руху, вони не комутують між собою. Саме тому у квантовомеханічному розгляді явно присутні коливання лише по осі  $y$ , бо у відповідному стані центр коливань по осі  $x$  залишається невизначеним. Член  $\frac{\beta^2}{2m}$  у виразі (31.18) відповідає віль-

ному рухові в напрямку поля, бо  $\beta$  є власне значення оператора  $p_z$ , яке зберігається. Кожний рівень енергії при заданому значенні  $p_z$  є безконечно виродженим ( $E$  не залежить від  $\alpha$ ), відповідно до довільного положення  $y_0$ , згідно з виразом для власної функції (31.15). Крім того, для електрона є ще додаткове виродження. Дійсно, надаючи  $m_s$  можливі значення  $\pm 1/2$ , ми бачимо, що рівні з  $n$ ,  $m_s = \frac{1}{2}$  та  $n+1$ ,

$m_s = -\frac{1}{2}$  співпадають.

Важливим висновком квантовомеханічного розгляду є те, що рух у площині  $(x, y)$  квантується. Квантування енергії руху в площині  $(x, y)$  для вільної зарядженої частинки у магнітному полі  $\mathfrak{H}_z = \mathfrak{H}$ ,  $\mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_y = 0$  можна висловити і в термінах квантування «орбітально-

го» магнітного моменту, який відповідає рухові частинки в площині  $(x, y)$ . Коли формально записати відповідну частину енергії у вигляді

$$-(\vec{M}\vec{\mathfrak{H}}) = -M_z \mathfrak{H} = \frac{eh\mathfrak{H}}{mc} \left( n + \frac{1}{2} \right) = \mu_B (2n + 1) \mathfrak{H}, \quad (31.21)$$

то видно, що проекція на вісь  $z$  магнітного моменту  $M_z$  є ціле кратне магнетона Бора.

Квантування енергетичного спектра вільного електрона у магнітному полі, відкрите Л. Д. Ландау, лежить в основі створеної ним теорії діамagnetизму вільних електронів<sup>1</sup>. В першому наближенні теорії металів, в якому електронний газ металу розглядається як ідеальний газ в деякому ефективному сталому полі ґратки, прийнятому за нуль, теорія Ландау дає пояснення діамagnetизму електронів провідності металу в умовах термодинамічної рівноваги.

Відповідну теорію, яка враховує просторово-періодичний характер потенціалу, в якому рухається електрон в металі (наближення зонної теорії), розвинув Р. Пайерлс<sup>2</sup>. Це узагальнення не є простим в зв'язку з тим, що, незважаючи на те, що сили, які діють з боку магнітного поля, малі у порівнянні з впливом потенціалу ґратки, члени магнітного походження не можна розглядати як мале збурення і користуватись звичайною схемою теорії збурень, бо наявність цього збурення суттєво змінює характер енергетичного спектра, перетворюючи його з неперервного на дискретний.

Метод Пайерлса виявився особливо ефективним для пояснення осциляцій магнітної сприйнятливості металів при низьких температурах (ефект де-Гааза-ван-Альфена)<sup>3</sup>.

Квантування енергетичного спектра носіїв струму у магнітному полі лежить в основі сучасної теорії «осциляційних» ефектів в металах, створеної І. М. Ліфшицем та його співробітниками для довільної залежності  $E = E(\vec{k})$ , де  $\hbar\vec{k}$  — квазіімпульс електрона. Відповідна теорія ефекта де-Гааза-ван-Альфена дає можливість при досить загальних припущеннях побудувати граничну поверхню Фермі для металу<sup>4</sup>.

І. М. Ліфшиц розвинув загальну теорію провідності металів у присутності магнітного поля, в якій зокрема дана послідовна теорія осциляції опору в магнітному полі (ефект Шубнікова—де-Гааза)<sup>5</sup>.

Нарешті, зауважимо, що квантування енергетичного спектра носіїв струму є важливим для побудови послідовної одноелектронної<sup>6</sup> та багатоелектронної<sup>7</sup> теорій гальваномагнітних явищ у напівпровідниках.

<sup>1</sup> L. Landau, Zs. f. Phys., 64, 629 (1930).

<sup>2</sup> R. Peierls, Zs. f. Phys., 80, 763 (1933).

<sup>3</sup> Див. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ (1956), гл. VII.

<sup>4</sup> И. М. Лифшиц, А. М. Косевич, ЖЭТФ, 29, 730 (1955); И. М. Лифшиц, А. Погорелов, ДАН СССР, 96, 1143 (1954); И. М. Лифшиц, М. Азбель, М. И. Каганов, ЖЭТФ, 31, 63 (1956).

<sup>5</sup> И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 30, 214 (1956).

<sup>6</sup> М. И. Клинер, ЖЭТФ, 29, 430 (1955); 31, 1055 (1956).

<sup>7</sup> А. Ю. Глауберман, О. М. Музичук, УФЖ, 3, 178 (1958).

Розділ X

КВАНТОВА МЕХАНІКА СИСТЕМИ ЧАСТИНОК

§ 32. Загальні питання проблеми багатьох тіл

У класичній механіці система багатьох тіл трактується як проблема одного тіла з багатьма степенями вільності. У квантовій механіці така трактовка є можливою в тій самій мірі. Як ми вже в свій час зазначали, нерелятивістська теорія саме так і повинна будуватись. Обмеження нерелятивістською теорією в механіці багатьох тіл впливає з обставин, що викладені далі.

Розгляд системи  $N$  частинок з координатами  $x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N$  як механічної системи з  $3N$  степенями вільності передбачає, що всі сили взаємодії і стан системи визначаються в даний момент значеннями механічних величин, що відповідають тому самому моменту часу, інакше кажучи, сили взаємодії повинні бути не запізненими, а «миттєвими». Розглянемо електромагнітні взаємодії. Нехай  $r_{ik}$  — віддаль між двома частинками, що входять у систему, тоді час, за який реалізується взаємодія між цими частинками  $\tau = r_{ik}/c$ , де  $c$  — швидкість світла. Для того, щоб наближено можна було вважати взаємодію «миттєвою», треба, щоб за час взаємодії  $\tau$  віддаль між розглядуваними частинками мало змінилась. Запишемо цю умову, позначаючи через  $v$  швидкість відносного руху частинок:

$$\frac{\Delta r_{ik}}{r_{ik}} = \frac{v \cdot \tau}{r_{ik}} = \frac{v r_{ik}}{c r_{ik}} = \frac{v}{c} \ll 1. \quad (32.1)$$

Отже, трактовка системи багатьох тіл як одного тіла з багатьма степенями вільності, в рамках механічної теорії, є законною в нерелятивістському наближенні. Як зазначалося на початку § 24, у релятивістському випадку ми повинні поряд з механічними рівняннями розглядати рівняння поля, яке здійснює взаємодії, в рівноправний спосіб. У квантовій теорії ми приходимо таким шляхом до загальних проблем квантової теорії полів. Ці проблеми виходять далеко за межі квантової механіки як окремого предмета і ще не розроблені з необхідною повнотою. В зв'язку з цим ми розглянемо нерелятивістську теорію систем частинок, у яку переносяться всі результати нерелятивістської квантової механіки одної частинки у зовнішніх полях, вірні для випадку декількох степенів вільності.

Розглянемо для простоти безспінові частинки. У прийнятій постановці питання хвильовою функцією системи буде функція  $\psi$ , визначена не в тривимірному просторі одної частинки, а у конфігураційному просторі всієї системи:

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t), \quad (32.2)$$

яка задовольняє хвильовому рівнянню

$$H\psi = ih \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

де  $H$  — гамільтоніан системи взаємодіючих частинок<sup>1</sup>:

$$H = \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{\vec{p}_k^2}{2m_k} + U_k(x_k, y_k, z_k, t) \right\} + \sum_{k,j}^N \frac{1}{2} U_{jk}(x_k, y_k, z_k, x_j, y_j, z_j), \quad (32.3)$$

а оператор  $\vec{p}_k$ , як завжди, дорівнює  $-ih \frac{\partial}{\partial \vec{r}_k} = -ih \vec{\nabla}_k$ . В гамільтоніані

(32.3) вираз у фігурних дужках під знаком першої суми репрезентує «індивідуальну» енергію  $k$ -ої частинки, де  $U_k(x_k, y_k, z_k, t)$  є потенціальною енергією  $k$ -ої частинки у заданому зовнішньому полі, або, відповідно, силовою функцією. Друга, подвійна, сума дає повну енергію взаємодії частинок. Штрих коло суми означає виключення випадків  $k=j$ ;  $U_{kj}$  є потенціальною енергією взаємодії фіксованої пари частинок, а множник  $1/2$  необхідний для того, щоб одна і та сама пара не враховувалась двічі<sup>2</sup>.

Квадрат модуля  $\psi$  має цілком ясний зміст. А саме:

$$|\psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t)|^2 d\tau, \quad (32.4)$$

$$d\tau = \prod_{i=1}^N d\tau_i, \quad d\tau_i = dx_i dy_i dz_i,$$

визначає імовірність того, що в момент часу  $t$  конфігурація системи є така, що перша частинка перебуває в елементі звичайного простору  $d\tau_1$ , друга, відповідно, в  $d\tau_2$  і т. д.

Поряд з конфігураційним простором з елементом  $d\tau$  можна ввести послідовність конфігураційних підпросторів  $d\tau^k, d\tau^{ki} \dots$

$$d\tau = d\tau_k d\tau^k = dx_k dy_k dz_k d\tau^k, \quad (32.5)$$

$$d\tau = d\tau_k d\tau_i d\tau^{ki} = dx_k dy_k dz_k dx_i dy_i dz_i d\tau^{ki},$$

Тоді інтегрування квадрата модуля повної хвильової функції по відповідних підпросторах визначатиме густину імовірності певної конфігурації відповідного комплексу частинок, при будь-якому розташуванні всіх інших частинок. Наприклад,

<sup>1</sup> Легко переконатись, що гамільтоніан (32.3) з математичної точки зору може розглядатись як гамільтоніан одної частинки, яка рухається в  $3N$ -вимірному просторі. Введемо координати

$$q_1 = \sqrt{\frac{m_1}{m}} x_1, q_2 = \sqrt{\frac{m_1}{m}} y_1, q_3 = \sqrt{\frac{m_1}{m}} z_1, q_4 = \sqrt{\frac{m_2}{m}} x_2, \dots, q_{3N} = \sqrt{\frac{m_N}{m}} z_N,$$

де  $m$  — довільна стала з розмірністю маси, яка відіграватиме роль маси «еквівалентної» частинки. Покладемо  $m = \left( \prod_{i=1}^N m_i \right)^{1/N}$ , тоді  $d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N = dq_1 \dots$

$dq_{3N}$ . Відповідні оператори складових імпульсу будуть, як легко бачити,  $p_\alpha = -ih \frac{\partial}{\partial q_\alpha}$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, 3N$ ) і тоді гамільтоніан (32.3) можна записати у вигляді

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{\alpha=1}^{3N} p_\alpha^2 + U(q_1, q_2, \dots, q_{3N}),$$

що доводить твердження.

<sup>2</sup> Можна було би замість такої суми писати:  $\sum_{k < j} U_{kj}$ .

$$\left( \int |\psi|^2 d\tau^k \right) d\tau_k = W(x_k, y_k, z_k, t) d\tau_k$$

визначає імовірність того, що координати  $k$ -ої частинки лежать в межах  $x_k, x_k + dx_k, y_k, y_k + dy_k, z_k, z_k + dz_k$  при будь-яких положеннях усіх інших частинок.

При наявності спіну кожен частинку треба було би характеризувати не трьома, а чотирма координатами (додаткова спінова координата  $s_{zk}$ ) і розглядати систему як частинку не з  $3N$ , а з  $4N$  степенями вільності. При цьому в гамільтоніані системи відповідно треба врахувати спінові взаємодії.

У повній аналогії з квантовою механікою однієї частинки, з хвильового рівняння для системи частинок випливає рівняння неперервності у конфігураційному просторі. Записуючи гамільтоніан у вигляді

$$H = \sum_{k=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + U_k(x_k, y_k, z_k, t) \right\} + \sum_{k,j} \frac{1}{2} U_{kj}(x_k, \dots, z_j), \quad (32.6)$$

де індекс  $k$  при операторі Лапласа вказує на диференціювання по координатах  $k$ -ої частинки, ми з хвильового рівняння одержуємо

$$ih \frac{\partial}{\partial t} (\bar{\psi} \psi) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} (\bar{\psi} \Delta_k \psi - \psi \Delta_k \bar{\psi}),$$

або

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \sum_{k=1}^N \operatorname{div}_k \vec{S}_k = 0, \quad (32.7)$$

де

$$W = |\psi|^2, \quad \vec{S}_k = \frac{ih}{2m_k} \left\{ \psi \vec{\nabla}_k \bar{\psi} - \bar{\psi} \vec{\nabla}_k \psi \right\}. \quad (32.8)$$

Вектор  $\vec{S}_k$  має зміст густини струму імовірності, обумовленого рухом  $k$ -ої частинки при фіксованих координатах інших частинок. З рівняння неперервності (32.7) можна одержати рівняння неперервності у тривимірному просторі однієї частинки. Проінтегруємо (32.7) по  $d\tau^k$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int W(x_1, \dots, z_N, t) d\tau^k + \sum_{i=1}^N \int \operatorname{div}_i \vec{S}_i d\tau^k = 0.$$

Перший член дорівнює

$$\frac{\partial}{\partial t} \int W(x_1, \dots, z_N, t) d\tau^k = \frac{\partial}{\partial t} W(x_k, y_k, z_k, t),$$

а другий перепишемо так:

$$\sum_{i=1}^N \int \operatorname{div}_i \vec{S}_i d\tau^k = \int \operatorname{div}_k \vec{S}_k d\tau^k + \sum_{i \neq k} \int \operatorname{div}_i \vec{S}_i d\tau^k$$

і зауважимо, що в другому доданку, за визначенням  $d\tau^k$ , ми маємо можливість кожний з інтегралів перетворити на поверхневий і, оскільки  $\psi$  дорівнює нулеві на безмежності відносно кожної змінної, замінити їх нулями. Тоді матимемо

$$\frac{\partial}{\partial t} W(x_k, y_k, z_k, t) + \int \operatorname{div}_k \vec{S}_k d\tau^k = 0,$$

або, в зв'язку з тим, що

$$\int \operatorname{div}_k \vec{S}_k d\tau^k = \operatorname{div}_k \int \vec{S}_k d\tau^k = \operatorname{div}_k \vec{s}_k,$$

де через  $\vec{s}_k$  позначено  $\int \vec{S}_k d\tau^k$ , одержимо остаточно

$$\frac{\partial}{\partial t} W(x_k, y_k, z_k, t) + \operatorname{div}_k \vec{s}_k(x_k, y_k, z_k, t) = 0. \quad (32.9)$$

Тут  $\vec{s}_k(x_k, y_k, z_k, t)$  є густина струму імовірності, обумовлена рухом  $k$ -ої частинки при будь-якому положенні інших частинок.

У системі взаємодіючих частинок не існує хвильової функції для окремої частинки, фізичний зміст має лише хвильова функція всієї системи  $\psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t)$ , залежна від усіх координат усіх частинок, але знання цієї функції дозволяє визначати імовірності тих чи інших конфігурацій не тільки системи в цілому, але також і відповідних комплексів частинок. За загальними методами теорії представлень ми можемо визначити імовірність певного значення різних механічних величин та їх середні значення, як у випадку, коли оператори цих величин визначені на множині функцій, заданих у всьому конфігураційному просторі системи, так і тоді, коли вони діють на функції у відповідних підпросторах.

#### Повний імпульс та повний момент імпульсу системи

Ряд відомих теорем класичної механіки системи мають квантово-механічні аналоги. Розглядом цих теорем ми зараз і займемося. Визначимо оператор повної кількості руху (імпульсу) системи

$$\vec{P} = \sum_{k=1}^N \vec{p}_k = -ih \sum_{k=1}^N \vec{\nabla}_k \quad (32.10)$$

і запишемо для нього квантові рівняння руху:

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \frac{i}{\hbar} (H\vec{P} - \vec{P}H) = [H, \vec{P}], \quad (32.11)$$

де  $H$  має вигляд (32.6). Оператор  $\vec{P}$  комутує з оператором кінетичної енергії системи, тому залишається обчислити лише таку дужку Пуассона:

$$[H, P_x] = [U, P_x] = \sum_{k=1}^N [U, p_{kx}] = - \sum_{k=1}^N [p_{kx}, U], \quad (32.12)$$

де через  $U$  позначено повну потенціальну енергію систем:

$$U = \sum_k U_k + \frac{1}{2} \sum_{k,j} U_{kj}. \quad (32.13)$$

Звідси за формулою (§ 5) одержуємо

$$\sum_{k=1}^N [U, p_{kx}] = - \sum_{k=1}^N \frac{\partial U}{\partial x_k}$$

і, таким чином,

$$\frac{dP_x}{dt} = - \sum_{k=1}^N \frac{\partial U}{\partial x_k}, \quad (33.14)$$

де оператор  $-\frac{\partial U}{\partial x_k}$  репрезентує  $x$ -компоненту сили, яка діє на  $k$ -ту частинку. Аналогічні вирази ми одержимо для  $P_y$  та  $P_z$ , на підставі чого у векторній формі маємо

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = - \sum_{k=1}^N \vec{\nabla}_k U. \quad (32.15)$$

Підставляючи розгорнений вираз для  $U$ , ми можемо записати одержану формулу більш докладно. Зокрема, коли сили взаємодії є центральні так, що  $U_{kj} = U_{kj}(r_{kj})$ , ми одержимо, беручи до уваги рівність:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_k U_{kj} &= - \vec{\nabla}_j U_{kj}, \\ \frac{d\vec{P}}{dt} &= - \sum_{k=1}^N \vec{\nabla}_k U_k(x_k, y_k, z_k, t), \end{aligned} \quad (32.16)$$

а у відсутності зовнішніх сил матимемо

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = 0, \quad (32.17)$$

тобто умову того, що оператор повного імпульсу є інтегралом руху.

Розглянемо тепер повний момент імпульсу системи

$$\vec{m} = \sum_{k=1}^N \vec{m}_k, \quad (32.18)$$

де

$$\vec{m}_k = -i\hbar [\vec{r}_k \times \vec{\nabla}_k] = [\vec{r}_k \times \vec{p}_k], \quad (32.19)$$

і дужку Пуассона

$$\begin{aligned} [H, m_x] &= \sum_{k=1}^N [H, y_k p_{kz} - z_k p_{ky}] = \sum_{k=1}^N \{ [H, y_k] p_{kz} + \\ &+ y_k [H, p_{kz}] - [H, z_k] p_{ky} + z_k [H, p_{ky}] \}. \end{aligned} \quad (32.20)$$

За формулами § 5 ми маємо, що

$$[H, y_k] = \frac{\partial H}{\partial p_{ky}} = \frac{1}{m_k} p_{ky}, \quad [H, p_{kz}] = - \frac{\partial H}{\partial z_k} = - \frac{\partial U}{\partial z_k}$$

і т. д., і, на підставі цього,

$$[H, m_x] = \sum_k \frac{1}{m_k} (p_{ky} p_{kz} - p_{kz} p_{ky}) - \sum_k \left( y_k \frac{\partial U}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial U}{\partial y_k} \right).$$

Перша сума в цьому виразі дорівнює нулеві внаслідок комутативності операторів  $p_{ky}$  та  $p_{kz}$ , а друга визначає  $x$ -складову оператора вислідного моменту сил:

$$\sum_k [\vec{r}_k \times \vec{F}_k], \quad (32.21)$$

де  $\vec{F}_k$  — оператор сили, діючої на  $k$ -ту частинку. Таким чином, ми одержуємо результат

$$\frac{d}{dt} \vec{m} = \sum_{k=1}^N [\vec{r}_k \times \vec{F}_k]. \quad (32.22)$$

Для центральних сил взаємодії відповідний їм результуючий момент обертається в нуль і теорема моментів може бути записана так:

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = - \sum_k [\vec{r}_k \times \vec{\nabla}_k U_k]. \quad (32.23)$$

У цьому випадку при відсутності зовнішніх сил маємо

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = 0 \quad (32.24)$$

і повний момент кількості руху системи буде інтегралом руху.

Одержані нами операторні співвідношення аналогічні відомим результатам класичної механіки системи.

Для частинок зі спіном оператор повного моменту імпульсу визначається так:

$$\vec{M} = \sum_{k=1}^N \vec{M}_k, \quad (32.25)$$

де

$$\vec{M}_k = \vec{m}_k + \vec{s}_k. \quad (32.26)$$

У відсутності сил, які діють на спіни, теорема про збереження повного моменту імпульсу доводиться аналогічно, бо тоді гамільтоніан системи комутує зі всіма операторами  $\vec{s}_k$ . У загальному випадку теорема теж має місце, але, строго кажучи, врахування спінових членів у взаємодії частинок лежить за межами механіки. Побудова гамільтоніана системи частинок з урахуванням спінових взаємодій може бути здійснена в наближенні, прийнятому нами в § 29, при розгляді спин-орбітальної взаємодії<sup>1</sup>.

Оскільки оператори  $m_{kx}, m_{ky}, m_{kz}, s_{kx}, s_{ky}, s_{kz}$ , що відповідають різним частинкам, комутують між собою, то можна одержати правила перестановки для повного моменту кількості руху системи:

$$M_x M_y - M_y M_x = i\hbar M_z,$$

$$\vec{M}^2 M_x - M_x \vec{M}^2 = 0, \quad (32.27)$$

$$\vec{M}^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

і відповідні їм формули для інших компонент, аналогічні до формул, знайдених раніше для одної частинки.

<sup>1</sup> Див. Я. И. Френкель, Волновая механика, ч. II, ОНТИ ГТТИ (1935), § 39.

Розглянемо систему частинок, взаємодіючих за законом центральних сил у відсутності сил зовнішніх:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \Delta_k + \sum_{R,i} U_{kj}(r_{kj}) \quad (32.28)$$

і перейдемо до нових координат, які дозволяють розрізнити рух центра ваги системи і відносні рухи частинок. Введемо координати Якобі:

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{m_1 x_1}{m_1} = x_2 & \eta_i &= \frac{m_1 y_1 + \dots + m_i y_i}{m_1 + \dots + m_i} = y_{i+1} \\ \xi_2 &= \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} = x_3 & \eta_N &= Y, \\ & \dots & & \\ \xi_i &= \frac{m_1 x_1 + \dots + m_i x_i}{m_1 + \dots + m_i} = x_{i+1} & \zeta_i &= \frac{m_1 z_1 + \dots + m_i z_i}{m_1 + \dots + m_i} = z_{i+1} \\ & \dots & & \\ \xi_N &= \frac{m_1 x_1 + \dots + m_N x_N}{m_1 + \dots + m_N} = X & \zeta_N &= Z \end{aligned} \quad (32.29)$$

Для знаходження гамільтоніана в нових координатах виконаємо перехід, згідно з формулами перетворення:

$$\frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = \frac{m_k}{M^j}, \quad k \leq j; \quad \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = -1, \quad k = j+1; \quad \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = 0, \quad k > j+1, \quad (32.30)$$

де

$$M^j = \sum_{k=1}^j m_k.$$

На підставі цих формул одержимо

$$\sum_{k=1}^N \frac{\partial \psi}{\partial x_k} = \sum_{j=1}^N \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j} \sum_{k=1}^N \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = \sum_{j=1}^N \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j} \left\{ \sum_{k=1}^j \frac{m_k}{M^j} + \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{j+1}} \right\} = \frac{\partial \psi}{\partial \xi_N} = \frac{\partial \psi}{\partial X}. \quad (32.31)$$

Далі обчислимо

$$L\psi = \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} = \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \sum_{j_1=1}^N \sum_{j_2=1}^N \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{j_1} \partial \xi_{j_2}} \frac{\partial \xi_{j_1}}{\partial x_k} \frac{\partial \xi_{j_2}}{\partial x_k}. \quad (32.32)$$

За (32.30), знаходимо

$$\begin{aligned} L\psi &= \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \left\{ \sum_{i=k}^N \sum_{j_2=k}^N \frac{m_k^2}{M^{j_1} M^{j_2}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{j_1} \partial \xi_{j_2}} - 2 \sum_{j=k}^N \frac{m_k}{M^j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{k-1}} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{k-1}^2} \right\} = \\ &= \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \left\{ 2 \sum_{i_1 > j_2 = k}^N \frac{m_k^2}{M^{i_1} M^{j_2}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{i_1} \partial \xi_{j_2}} - 2 \sum_{j=k}^N \frac{m_k}{M^j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{k-1}} \right\} + \\ &+ \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \left\{ \sum_{j=k}^N \frac{m_k^2}{M^{j^2}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{k-1}^2} \right\}. \end{aligned} \quad (32.33)$$

Останній член (32.33) перетворюється так:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \left\{ \sum_{j=k}^N \frac{m_k^2}{M^{j^2}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{k-1}^2} \right\} &= \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^j \frac{m_k}{M^{j^2}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \\ &+ \sum_{k=1}^{N-1} \frac{1}{m_{k+1}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_k^2} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{M^j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{m_{j+1}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} = \\ &= \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_N^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \left( \frac{1}{M^j} + \frac{1}{m_{j+1}} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2}, \end{aligned} \quad (32.34)$$

де  $M$  — повна маса системи, у той час коли перша сума обертається в нуль, що можна перевірити, змінюючи так само порядок підсумування по  $k$  та  $j_1$  і  $j_2$ .

Отже,

$$L\psi = \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2}, \quad \frac{1}{\mu_j} = \frac{1}{M^j} + \frac{1}{m_{j+1}}. \quad (32.35)$$

Зауважимо ще, що

$$\sum_{k=1}^N \frac{\partial}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial \xi_N} = \frac{\partial}{\partial X}. \quad (32.36)$$

На підставі цих формул гамільтоніан системи може бути записаний в такій формі:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta - \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\hbar^2}{2\mu_j} \Delta_j + U(\xi_1, \dots, \xi_{N-1}, \eta_1, \dots, \eta_{N-1}, \zeta_1, \dots, \zeta_{N-1}), \quad (32.37)$$

де оператор

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \quad (32.38)$$

є оператором кінетичної енергії центра ваги системи частинок, а оператор

$$-\sum_{j=1}^{N-1} \frac{\hbar^2}{2\mu_j} \Delta_j \quad (32.39)$$

відповідає кінетичній енергії відносного руху частинок всієї системи. Енергія взаємодії залежить лише від відносних координат, а не від координат центра ваги  $X, Y, Z$ , що легко перевірити. Перехід до будь-яких інших відносних координат не змінює частини, яка належить до центра ваги системи. Отже, взагалі ми можемо записати гамільтоніан системи у формі

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + H_r(q_1, q_2, \dots, q_{3N-3}), \quad (32.40)$$

де  $H_r$  — гамільтоніан відносного руху частинок, а  $q_j$  — відповідні відносні координати.



Далі, на підставі (32.36) та визначення повного імпульсу системи, маємо

$$P_x = -ih \frac{\partial}{\partial X}, P_y = -ih \frac{\partial}{\partial Y}, P_z = -ih \frac{\partial}{\partial Z}. \quad (32.41)$$

Хвильове рівняння з гамільтоніаном (32.40) дозволяє розділити змінні, і розв'язок можна шукати у вигляді добутку:

$$\psi = \varphi(X, Y, Z, t) \cdot \psi(q_1 \dots q_{3N-3}, t). \quad (32.42)$$

Підстановка цього виразу в хвильове рівняння дає

$$ih \frac{\partial \varphi}{\partial t} \psi + ih \varphi \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\psi \frac{\hbar^2}{2M} \Delta \varphi + \varphi H_r \psi, \quad (32.43)$$

звідки випливають рівняння:

$$ih \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \varphi, \quad (32.44)$$

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = H_r \psi. \quad (32.45)$$

Рівняння (32.44) описує рух «вільної частинки» з масою  $M = \sum_k m_k$ ; отже, центр ваги системи частинок у відсутності зовнішніх сил рухається як вільна частинка з масою, рівною масі всієї системи.

#### Теорема віріала

Припустимо, що зовнішні поля не залежать від часу. Тоді повна потенціальна енергія системи частинок має безпосередній зміст і ми можемо сформулювати задачу на власні значення оператора енергії:

$$U = \sum_k U_k(\vec{r}_k) + \sum_{k < l} U_{kl}(\vec{r}_{kl}), \quad (32.46)$$

$$(H - E)\psi_E = 0, \quad (32.47)$$

де  $\psi$  власна функція, незалежна від часу. У випадку дискретного спектра власні функції  $\psi_E$  є ортогональними у конфігураційному просторі, що, як і у випадку одної частинки, впливає із самоспряженості оператора  $H$ . Завдяки самоспряженості  $H$ , ми можемо, як і в квантовій механіці одної частинки, замінити рівняння Шредінгера (32.47) варіаційним рівнянням

$$\delta \int \bar{\psi} H \psi d\tau = 0 \quad (32.48)$$

при додатковій умові нормування

$$\int \psi \psi d\tau = 1, \quad (32.49)$$

де  $d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N$ .

Використаємо варіаційний принцип для загального доведення теореми віріала<sup>1</sup>. Нехай  $\psi(x_1 \dots x_N)$  є власною функцією оператора  $H$ . Замінімо змінні за перетворенням «рівномірного розтягу», тобто розглянемо нову функцію

<sup>1</sup> В. А. Фок, Zs. f. Phys., 63, 855 (1930).

$$\psi' = c\psi(\lambda x_1, \dots, \lambda z_N), \quad (32.50)$$

у якій кожна координата помножується на параметр  $\lambda$  та введений нормуючий множник  $c$ . Заміна змінних  $x'_1 = \lambda x_1, \dots, z'_N = \lambda z_N$  дає в інтегралі нормування

$$\int \bar{\psi}' \psi' d\tau = \int \lambda^{-3N} \bar{\psi}' \psi' d\tau' = 1, \quad (32.51)$$

де  $d\tau' = dx'_1, \dots, dz'_N$ , звідки одержуємо, беручи до уваги початкову умову нормування

$$\int \bar{\psi}(x_1 \dots x_N) \psi(x_1 \dots x_N) d\tau = \int \bar{\psi}(x'_1 \dots x'_N) \psi(x'_1 \dots x'_N) d\tau' = 1,$$

що

$$c = \lambda^{3N/2}. \quad (32.52)$$

Будемо тепер формально розглядати  $\lambda$  як варіаційний параметр і запишемо варіаційний принцип (32.48) за допомогою функцій  $\psi'$ . Варіаційна задача виглядатиме так:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \bar{H}' = 0, \quad \bar{H}' = \int \bar{\psi}' H \psi' d\tau \quad (32.53)$$

і розв'язком цього рівняння, за умовою, є  $\lambda = 1$ .

Запишемо докладно  $\bar{H}'$ , вводячи одночасно штриховані координати в усі вирази,

$$\begin{aligned} \bar{H}' &= \int \bar{\psi}'(x'_1 \dots) \left\{ \lambda^2 \left( -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \Delta'_k \right) + \right. \\ &\left. + U(\lambda^{-1} x'_1, \dots, \lambda^{-1} z'_N) \right\} \psi'(x'_1 \dots) d\tau', \end{aligned} \quad (32.54)$$

де

$$\Delta'_k = \frac{\partial^2}{\partial x_k'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k'^2}.$$

Тоді рівняння (32.53) дає

$$\begin{aligned} &\int \bar{\psi}'(x'_1 \dots) \left\{ 2\lambda \left( -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \Delta'_k \right) - \right. \\ &\left. - \frac{1}{\lambda^2} \sum_{k=1}^N \left( x'_k \frac{\partial U}{\partial x'_k} + y'_k \frac{\partial U}{\partial y'_k} + z'_k \frac{\partial U}{\partial z'_k} \right) \right\} \psi'(x'_1 \dots) d\tau' = 0. \end{aligned} \quad (32.55)$$

Покладаючи в цій рівності  $\lambda = 1$  та  $x'_k = x_k, y'_k = y_k, z'_k = z_k$ , одержуємо

$$\begin{aligned} &2 \int \bar{\psi}(x_1 \dots) \left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \Delta_k \right] \psi(x_1 \dots) d\tau = \\ &= \int \bar{\psi}(x_1 \dots) \left\{ \sum_{k=1}^N \left( x_k \frac{\partial U}{\partial x_k} + y_k \frac{\partial U}{\partial y_k} + z_k \frac{\partial U}{\partial z_k} \right) \right\} \psi(x_1 \dots) d\tau, \end{aligned}$$

або коротше,

$$2\bar{T} = \sum_{k=1}^N \left( x_k \frac{\partial U}{\partial x_k} + y_k \frac{\partial U}{\partial y_k} + z_k \frac{\partial U}{\partial z_k} \right), \quad (32.56)$$

де  $T$  — оператор кінетичної енергії системи частинок.

Ми одержали так звану теорему віріала, яка є квантовим аналогом класичної теореми віріала Клаузіуса<sup>1</sup>.

Якщо потенціальна енергія є однорідною функцією координат  $n$ -го степеня, то вираз віріала спрощується:

$$\sum_{k=1}^N \left( x_k \frac{\partial U}{\partial x_k} + y_k \frac{\partial U}{\partial y_k} + z_k \frac{\partial U}{\partial z_k} \right) = nU. \quad (32.57)$$

Так, для системи заряджених частинок, що взаємодіють за законом Кулона у відсутності зовнішніх сил,  $n = -1$  і ми маємо співвідношення

$$\begin{aligned} 2\bar{T} &= -\bar{U} \\ \bar{T} &= -\bar{E}. \end{aligned} \quad (32.58)$$

Виконання теореми віріала є лише необхідною, але не достатньою умовою того, щоб розглядувана функція  $\psi$  була точним розв'язком рівняння Шредінгера. Дійсно, розглянемо систему заряджених частинок і уявимо собі, що деяка функція  $\varphi = \varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , хоч і не є точним розв'язком, але може бути обрана як пробна функція варіаційного методу і є нормованою. Розглянемо іншу пробну функцію:

$$\varphi_\lambda = \lambda^{3N/2} \varphi(\lambda \vec{r}_1, \dots, \lambda \vec{r}_N) \quad (32.59)$$

та нові координати:  $\vec{r}'_i = \lambda \vec{r}_i$ ,  $d\tau' = \lambda^{3N} d\tau$ .

Оскільки кінетична енергія  $T$  є однорідна функція координат порядку  $n = -2$ , а потенціальна  $U$  має порядок однорідності  $n = -1$ , одержимо

$$\begin{aligned} \bar{T}(\lambda) &= \int \bar{\varphi}_\lambda T \varphi_\lambda d\tau = \lambda^2 \bar{T}(1), \\ \bar{U}(\lambda) &= \int \bar{\varphi}_\lambda U \varphi_\lambda d\tau = \lambda \bar{U}(1) \end{aligned} \quad (32.60)$$

і

$$\bar{H}(\lambda) = \lambda^2 \bar{T}(1) + \lambda \bar{U}(1).$$

Варіаційне рівняння тепер дасть

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{H}(\lambda)}{\partial \lambda} &= 2\lambda \bar{T}(1) + \bar{U}(1) = 0, \\ \lambda &= -\frac{\bar{U}(1)}{2\bar{T}(1)}, \end{aligned} \quad (32.61)$$

звідки одержується<sup>2</sup>

$$E_{\min} = -\frac{\bar{U}(1)^2}{4\bar{T}(1)}. \quad (32.62)$$

<sup>1</sup> Треба мати на увазі, що одержана теорема має місце для зв'язаних станів, для яких інтеграл нормування  $\int |\psi|^2 d\tau$  є збіжним.

<sup>2</sup> E. A. Hileraas, Zs. Phys., 54, 347 (1929), 65, 209 (1930). Див. також W. Kohn, Phys. Rev., 71, 635 (1947).

Якщо покласти (32.62) у (32.60), то ми прийдемо до виразів

$$\bar{T}(\lambda) = \bar{U}(1)^2 / 4\bar{T}(1), \quad \bar{U}(\lambda) = -\bar{U}(1)^2 / 2\bar{T}(1),$$

з яких випливає теорема віріала

$$\bar{T}(\lambda) = -\frac{1}{2} \bar{U}(\lambda) \quad (32.63)$$

при  $\lambda \neq 1$ .

Доведену особливість теореми віріала можна використати для того, щоб у варіаційному методі знаходження наближених розв'язків рівняння Шредінгера посилити наближення шляхом відповідного добору параметра «розтягу»  $\lambda$ <sup>1</sup>.

### § 33. Система тотожних частинок<sup>2</sup>.

Системи, які складаються з однакових частинок, цілком по-різному розглядаються механікою класичною і квантовою. У класичній механіці однакові частинки, наприклад електрони, можна було розрізнити за станами в певний «початковий» момент часу і далі, знаючи траєкторію кожної частинки, зберігати визначену в початковий момент «нумерацію». У квантовій механіці реалізується зовсім інше становище.

Якщо ми локалізували частинки в певний момент часу у відповідних областях простору і, розрізвивши в такий спосіб їх за станами, перенумеруємо їх, то через деякий час ця нумерація не матиме ніякого змісту. Явище розтікання хвильових пакетів приводить до того, що хвильові функції, які мали гострі максимуми в різних областях простору, з часом перекриються і всяке розрізнення стане неможливим.

Якщо частинки, наприклад, були розділені просторово потенціальним бар'єром, то наявність скінченної імовірності тунельного ефекту для всякого бар'єра скінченної висоти знову приведе до неможливості розрізнення однакових частинок.

Те, що мало місце в класичній механіці в зв'язку з принципіальною можливістю побудови траєкторії руху кожної частинки, не має місця в механіці квантовій. Разом з цим саме поняття траєкторії, в зв'язку із гейзенбергівськими співвідношеннями, втрачає зміст.

Оскільки єдина можливість розрізнення однакових частинок, які однаково себе поведуть в однакових умовах, а саме: розрізнення за станами, у квантовій механіці втрачається, ми приходимо до принципіальної неможливості цього розрізнення. Саме такий зміст вкладається в квантовій механіці у поняття тотожності частинок.

Відповідний принцип тотожності частинок лежить в основі квантовомеханічного розгляду системи однакових частинок. Сформулюємо цей принцип:

Внаслідок тотожності частинок, що утворюють систему, стани системи, які відрізняються лише перестановкою частинок, є еквівалентними.

Перестановка частинок не приводить до зміни квантовомеханічної характеристики стану системи. Середні значення фізичних величин, визначених для системи, імовірності певних значень цих величин зали-

<sup>1</sup> P. O. Lowdin, J. Molec. Spectrosc., 3, 46 (1959).

<sup>2</sup> Проблема багатьох однакових частинок в квантовій механіці була вперше розглянена Діраком (P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 112, 661 (1926)) та Гейзенбергом (W. Heisenberg, Zs. f. Phys. 40, 50 (1926)).

шаються незмінними. Принцип тотожності однакових частинок формулює глибоку фізичну трактовку колективу однакових частинок, в якій фізичний зміст має, в точному розумінні, опис стану системи як цілого, а поняття про стан окремої частинки змісту не має.

#### Ферміони та бозони

Сформульований вище принцип тотожності частинок ми можемо кількісно записати в термінах хвильових функцій, які описують стани, та оператора Гамільтона, що характеризує розглядувану систему. Введемо лінійний оператор перестановки довільної пари частинок  $k$  та  $j$  (транспозиції)  $P_{kj}$ :

$$P_{kj}f(\dots q_k, \dots q_j, \dots) = f(\dots q_j, \dots q_k, \dots), \quad (33.1)$$

де  $f$  — довільна функція координат частинок (під  $q_k$  ми розуміємо сукупність координат  $k$ -ої частинки  $(x_k, y_k, z_k, s_{zk})$ , а під  $\int f dq_k$  в дальшому будемо розуміти інтегрування по всіх просторових координатах та суму по спіновій змінній  $k$ -ої частинки), та оператор  $P$  довільної перестановки серед розглянутих  $N$  частинок, яка реалізується практично шляхом тої чи іншої кількості послідовних транспозицій. Оператор Гамільтона системи тотожних частинок є інваріантним відносно перетворень групи перестановок і, таким чином, комутує з оператором  $P$ :

$$PH(q_1, \dots, q_N, t) = H(q_1, \dots, q_N, t)P. \quad (33.2)$$

Розглянемо хвильову функцію системи  $\psi(q_1 \dots q_N, t)$  і відповідне хвильове рівняння

$$ih \frac{\partial}{\partial t} \psi(q_1 \dots q_k \dots q_j \dots q_N, t) = H\psi(q_1 \dots q_k \dots q_j \dots q_N, t). \quad (33.3)$$

Застосуємо до обох боків цього рівняння оператор  $P_{kj}$ :

$$ih \frac{\partial}{\partial t} (P_{kj}\psi) = P_{kj}H\psi = H(P_{kj}\psi). \quad (33.4)$$

Отже, коли  $\psi$  є розв'язком хвильового рівняння, то  $\psi' = P_{kj}\psi$  є теж розв'язком цього рівняння. Функції  $\psi$  та  $\psi'$  описують стани системи, які, за принципом тотожності, є еквівалентними, інакше кажучи, функції  $\psi$  та  $\psi'$  описують один і той самий стан. В такому разі, як відомо, функції  $\psi$  та  $\psi'$  можуть відрізнятися лише сталим множником, тобто

$$P_{kj}\psi = \lambda\psi, \quad (33.5)$$

де  $\lambda$  — сталие число (фазовий множник). Одержане рівняння свідчить, що хвильові функції системи є одночасно власними функціями операторів транспозиції  $P_{kj}$ . Застосуємо до обох частин (33.5) ще раз оператор  $P_{kj}$  зліва

$$P_{kj}^2\psi = \lambda P_{kj}\psi, \quad (33.6)$$

або, оскільки за визначенням  $P_{kj}^2 = 1$ , маємо

$$\psi = \lambda^2\psi, \quad (33.7)$$

тобто

$$\lambda = \pm 1. \quad (33.8)$$

<sup>1</sup> Див. додаток № 6; E. Wigner, Zs. f. Phys. 40, 883 (1927).

Таким чином, хвильові функції системи частинок поділяються на два класи. Функції, які відповідають  $\lambda = 1$  і задовольняють умові

$$P_{kj}\psi_s = \psi_s \quad (33.9)$$

для будь-яких  $k$  та  $j$ , — симетричні функції, а ті, які відповідають  $\lambda = -1$  і задовольняють умові

$$P_{kj}\psi_a = -\psi_a \quad (33.10)$$

для будь-яких  $k$  та  $j$  — антисиметричні.

Цей поділ на два класи є абсолютним у тому розумінні, що коли система в початковий момент часу описувалась функцією певного класу, то вона завжди описується функцією цього класу. Цей факт впливає безпосередньо з хвильового рівняння і властивостей гамільтоніана. Наприклад, нехай у початковий момент часу стан описується функцією  $\psi_s^0$ . Функція у момент, близький до початкового, може бути записана так:

$$\psi^t = \psi_s^0 + \frac{\partial \psi_s^0}{\partial t} dt, \quad (33.11)$$

але  $\frac{\partial \psi_s^0}{\partial t} = \frac{1}{ih} H\psi_s^0$ , а функція  $H\psi_s^0$  є симетричною, бо

$$P_{kj}(H\psi_s^0) = H(P_{kj}\psi_s^0) = H\psi_s^0 \quad (33.12)$$

і, таким чином,  $P_{kj}\psi^t = \psi^t$ , інакше кажучи, функція  $\psi^t$  є теж симетричною  $\psi^t = \psi_s^t$ .

Аналогічний результат збереження характеру симетрії ми одержимо і для випадку  $\psi_a^0$ .

При заданому числі частинок  $N$  переходи зі станів одного класу до станів іншого класу неможливі і з точки зору теорії збурень. Відповідні матричні елементи переходу є тотожні нулі. Дійсно, оскільки потенціальна енергія збурення  $V$  є симетричною функцією, маємо

$$V_{as} = \int \bar{\psi}_a V \psi_s dq = \int P \bar{\psi}_a P V P \psi_s dq = - \int \bar{\psi}_a V \psi_s dq = -V_{as},$$

тобто

$$V_{as} = 0. \quad (33.14)$$

Дослід показує, що системи, які складаються з частинок, спіні яких є цілим кратним  $h$ , описуються симетричними функціями  $\psi_s$ . Такі частинки ми будемо називати бозонами (частинки Бозе). Системи, які складаються з частинок, спіні яких є півцілим кратним  $h$ , описуються антисиметричними функціями  $\psi_a$ . Такі частинки ми називатимемо ферміонами (частинки Фермі).

Отже, властивість системи описуватись симетричними або антисиметричними функціями залежить від природи частинок, що утворюють систему. Обрана термінологія зв'язана з тим, що для систем частинок, які описуються антисиметричними функціями, відповідна ідеальна система підкоряється статистиці Бозе—Ейнштейна<sup>2</sup>, а для систем з антисиметричними хвильовими функціями відповідний, ідеальний газ підкоряється статистиці Фермі—Дірака<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Особливий випадок ми маємо при зіткненнях з іншими частинками, коли відбувається перетворення одних частинок в інші, але тоді число частинок  $N$  не є сталим. (Такі процеси, коли відбуваються перетворення одних частинок в інші, можна розглядати тільки в теорії квантованих полів).

<sup>2</sup> S. N. Bose, Zs. f. Phys. 26, 178 (1926); A. Einstein, Berl. Ber. st. 261 (1926).

<sup>3</sup> E. Fermi, Zs. f. Phys. 36, 902 (1926); P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 112, 661 (1926).

Питання про зв'язок спіну зі статистикою треба розглядати не тільки як сформульоване на базі експериментальних фактів, але й як теоретичне. Теоретична трактовка цього важливого питання стає можливою в рамках релятивістської квантової теорії полів, де фундаментальна теорема Паулі говорить, що хвильові поля, які описують частинки з цілим спіном, повинні квантуватися згідно із статистикою Бозе—Ейнштейна, а хвильові поля, які описують частинки з півцілим спіном, — згідно з статистикою Фермі—Дірака<sup>1</sup>.

Більшість елементарних частинок — електрони, протони, нейтрони, нейтрино та  $\mu$ -мезони є ферміонами, а  $\pi$ -мезони та кванти світла — фотони є бозонами.

Статистика складних частинок, які є комплексами сильно взаємодіючих елементарних частинок, визначається парністю чи непарністю числа ферміонів, що входять до їх складу. Дійсно, перестановка двох однакових складних частинок означає одночасну перестановку декількох пар тотожних елементарних частинок. Зміна знака функції може бути зв'язана лише з перестановкою ферміонів. Наприклад, у системі ядер атома гелію, які слабо взаємодіють між собою, так що можна цю систему розглядати як квазіідеальний газ складних частинок, перестановка двох ядер означає перестановку двох пар протонів, двох пар нейтронів та декількох  $\pi$ -мезонів. Внаслідок того, що хвильова функція повинна бути антисиметричною відносно всіх протонів та всіх нейтронів та симетричною відносно  $\pi$ -мезонів, ми приходимо до висновку, що систему ядер гелію треба описувати симетричною функцією.

Той же результат впливає із зв'язку спіну зі статистикою, якщо говорити про «спін» складної частинки як про повний внутрішній момент кількості руху.

#### Ферміони та принцип Паулі

Системи ферміонів володіють особливою властивістю, до розгляду якої ми зараз перейдемо. Розглянемо антисиметричну функцію  $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$ , яка описує стан системи ферміонів. Поряд з цією функцією розглянемо сукупність функцій:

$$\psi_{f_1}(q_1), \psi_{f_2}(q_2), \dots, \psi_{f_N}(q_N), \quad (33.15)$$

де  $f_1, f_2, \dots, f_N$  означають повні набори величин, які визначають стаціонарний стан одного ферміона в тому ж самому зовнішньому полі, коли інших частинок немає<sup>2</sup>. Для простоти ми вважаємо ці величини дискретними. Сукупність функцій  $\psi_{f_1}(q_1)$ , де  $f_1$  перебігає всі можливі значення, утворює повну ортонормовану систему. Те саме стосується сукупностей  $\psi_{f_2}(q_2)$  і відповідно інших.

Добутки, утворені з представників всіх цих сукупностей, виглядають:

$$\psi_{f_1}(q_1) \psi_{f_2}(q_2) \dots \psi_{f_N}(q_N) \quad (33.16)$$

<sup>1</sup> Див. В. Паулі, Релятивістская теория элементарных частиц, ИЛ, 1947, А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, loc. cit., § 21.

<sup>2</sup> Повним набором величин, які визначають стан окремого ферміона у відсутності всіх інших частинок системи у випадку спіну, рівного  $\hbar/2$  (як для електрона), є сукупність чотирьох величин. Три з них належать до центра ваги, а четверта є спінова характеристика. Так, наприклад, крім набору  $x, y, z, s_z$ , для вільного електрона, це може бути сукупність величин  $p_x, p_y, p_z, s_p$ , де  $s_p$  — проекція спіну на напрямок імпульсу.

Далі, при інтегруванні по незалежних змінних ми будемо явно писати лише інтеграли, маючи на увазі, що інтегрування ведеться по неперервних змінних  $x, y, z$ , а підсумування по дискретних змінних  $s_z$ . Такий запис ми вже вживали раніше.

є функціями, заданими в конфігураційному просторі  $(q_1, \dots, q_N)$ , що утворюють, у свою чергу, повну систему функцій. Розкладемо хвильову функцію  $\psi(q_1, \dots, q_N, t)$  за цією системою

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = \sum_{f_1, f_2, \dots, f_k, \dots, f_j, \dots, f_N} c(f_1, \dots, f_k, \dots, f_j, \dots, f_N, t) \times \\ \times \psi_{f_1}(q_1) \dots \psi_{f_k}(q_k) \dots \psi_{f_j}(q_j) \dots \psi_{f_N}(q_N), \quad (33.17)$$

де коефіцієнти розкладу визначаються формулою

$$c(f_1, \dots, f_k, \dots, f_j, \dots, f_N, t) = \int \psi(q_1, \dots, q_N, t) \bar{\psi}_{f_1}(q_1) \dots \\ \dots \bar{\psi}_{f_k}(q_k) \dots \bar{\psi}_{f_j}(q_j) \dots \bar{\psi}_{f_N}(q_N) dq_1 \dots dq_N. \quad (33.18)$$

Переставимо тепер  $k$ -у та  $j$ -у частинки; одержимо

$$\psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) = \sum_{f_1, \dots} c(f_1, \dots, f_j, \dots, f_k, \dots, f_N, t) \psi_{f_1}(q_1) \dots \\ \dots \psi_{f_k}(q_j) \dots \psi_{f_j}(q_k) \dots \psi_{f_N}(q_N) \quad (33.19)$$

і, відповідно,

$$c(f_1, \dots, f_j, \dots, f_k, \dots, f_N, t) = \int \psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) \bar{\psi}_{f_1}(q_1) \dots \\ \dots \bar{\psi}_{f_k}(q_j) \dots \bar{\psi}_{f_j}(q_k) \dots \bar{\psi}_{f_N}(q_N) dq_1 \dots dq_N. \quad (33.20)$$

З антисиметрії хвильової функції

$$\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = -\psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_k, \dots, q_N, t) \quad (33.21)$$

впливає, що

$$c(f_1, \dots, f_k, \dots, f_j, \dots, f_N, t) = -c(f_1, \dots, f_j, \dots, f_k, \dots, f_N, t), \quad (33.22)$$

бо перестановка у добутку одночастинкових функцій не приводить до будь-яких змін, оскільки підсумовування по  $f_1, f_2, \dots$  та інтегрування по  $dq_1, dq_2, \dots$  ідуть, відповідно, по одній і тій самій області значень. Це ясно також з безпосереднього змісту коефіцієнтів розкладу  $c(f_1, \dots)$  як хвильової функції в  $f$ -представленні. Із фізичного змісту коефіцієнтів розкладу ми знаємо, що імовірність знайти при одночасному вимірюванні в момент  $t$  на всіх частинках повних наборів величин  $f_i$  певні значення, відповідно  $f_1$  — для першої частинки,  $f_2$  — для другої і т. д., визначається квадратом модуля відповідного коефіцієнта:

$$|c(f_1, f_2, \dots, f_N, t)|^2.$$

При  $f_k = f_j$  ми з (33.22) одержуємо, що відповідний коефіцієнт, а значить і його квадрат модуля, дорівнює нулеві. Наведений розгляд є вірним для будь-якої пари ферміонів з розглянутої системи, і ми приходимо до твердження: *В системі тотожних ферміонів імовірність знайти при вимірюванні набору величин, який визначає стан у відповідній задачі одного тіла, однакові результати хоч для одної пари частинок дорівнює нулеві.*

Цей важливий результат впливає з антисиметрії хвильової функції системи ферміонів і має назву принципу Паулі, у зв'язку з тим, що

він був вперше сформульований Паулі як постулат, необхідний для пояснення експериментального матеріалу і, передусім, періодичної системи елементів<sup>1</sup>.

#### Хвильові функції системи бозонів і ферміонів

Функції стаціонарних станів систем частинок є, як завжди, спільними розв'язками хвильового рівняння та рівняння Шредінгера

$$(H - E)\psi(q_1 \dots q_N) = 0$$

і мають вигляд

$$\psi(q_1 \dots q_N, t) = \psi(q_1 \dots q_N) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

• Будемо далі розглядати не залежні від часу функції  $\psi(q_1 \dots q_N)$ .

Для представлення функцій певної симетрії, тобто симетричних або антисиметричних, можна користуватись вужчою системою, ніж система (33.16) всіх добутків всіх одночастинкових функцій.

Розглянемо спочатку випадок системи бозонів. Побудуємо систему так званих симетризованих добутків:

$$\varphi_{f_1 \dots f_N}(q_1, \dots, q_N) = \sum_P P \psi_{f_1}(q_1) \psi_{f_2}(q_2) \dots \psi_{f_N}(q_N), \quad (33.23)$$

де підсумовування йде по всіх різних перестановках  $P$  з урахуванням також і «одиночної».

На відміну від системи (33.16), ця система функцій не буде повною у загальному функціональному просторі, але вона буде повною у вужчому розумінні — у просторі симетричних функцій. Це означає, що довільну симетричну функцію  $\psi(q_1 \dots q_N)$  можна розкласти в ряд за системою симетризованих добутків (33.23). Дійсно, запишемо ще раз розклад (33.17) для симетричної функції  $\psi(q_1 \dots q_N)$ :

$$\psi(q_1 \dots q_N) = \sum_{f_1 \dots f_N} c(f_1 \dots f_N) \psi_{f_1}(q_1) \dots \psi_{f_N}(q_N) \quad (33.24)$$

і застосуємо до обох боків цієї рівності оператор  $P$  та візьмо суму по всіх  $P$ . Одержимо

$$\sum_P P \psi(q_1 \dots q_N) = \sum_{f_1 \dots f_N} c(f_1 \dots f_N) \varphi_{f_1 \dots f_N}(q_1 \dots q_N). \quad (33.25)$$

Але з симетричності  $\psi(q_1 \dots q_N)$  випливає, що

$$P \psi(q_1 \dots q_N) = \psi(q_1 \dots q_N),$$

і тому (33.25) переписується так:

$$\psi(q_1 \dots q_N) = \sum_{f_1 \dots f_N} \frac{c(f_1 \dots f_N)}{\sum_P 1} \varphi_{f_1 \dots f_N}(q_1 \dots q_N), \quad (33.26)$$

<sup>1</sup> W. Pauli, Zs. f. Phys., 31, 765 (1925).

Загальне квантовомеханічне формулювання принципу Паулі було вперше подане в цитованих на початку цього параграфа роботах Дірака та Гейзенберга.

де через символ  $\sum_P 1$  позначене число, яке дорівнює кількості членів в сумі, що стоїть у правій частині (33.23). Отже, довільна симетрична функція розкладається в ряд за системою симетризованих добутків  $\varphi_{f_1 \dots f_N}$ .

Перейдемо тепер до розгляду системи ферміонів. Введемо так звані антисиметризовані добутки

$$\chi_{f_1 \dots f_N}(q_1 \dots q_N) = \sum_P (-1)^P P \psi_{f_1}(q_1) \psi_{f_2}(q_2) \dots \psi_{f_N}(q_N), \quad (33.27)$$

де регулятор знака  $(-1)^P$  дорівнює  $+1$ , коли дана перестановка  $P$  утворюється парним числом транспозицій, та  $-1$ , коли вона відповідає непарному їх числу. Права частина (33.27) є не чим іншим, як розгорнутим записом детермінанта

$$\chi_{f_1 \dots f_N}(q_1 \dots q_N) = \begin{vmatrix} \psi_{f_1}(q_1) & \psi_{f_1}(q_2) & \dots & \psi_{f_1}(q_N) \\ \psi_{f_2}(q_1) & \psi_{f_2}(q_2) & \dots & \psi_{f_2}(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{f_N}(q_1) & \psi_{f_N}(q_2) & \dots & \psi_{f_N}(q_N) \end{vmatrix}, \quad (33.28)$$

у зв'язку з чим ясно, що коли принаймні дві з одночастинкових функцій співпадають, відповідний антисиметризований добуток дорівнює нулеві, і ми можемо розглядати завжди системи індексів  $f_1, f_2, \dots, f_N$ , у яких немає жодної однакової пари. Антисиметрія функції  $\chi_{f_1 \dots f_N}$  є очевидною, бо перестановка двох частинок означатиме перестановку двох стовпців детермінанта, що веде до зміни знака.

Система антисиметризованих добутків володіє повнотою у просторі одних лише антисиметричних функцій, що легко показати в такий же спосіб, як це було зроблено для випадку бозонів<sup>1</sup>. Перш ніж записувати відповідні розклади, зауважимо, що не всі добутки  $\chi_{f_1 \dots f_N}$  будуть лінійно незалежними, бо довільна перестановка серед індексів системи  $f_1, f_2, \dots, f_N$  приводить до множення функції на  $\pm 1$ . Щоб мати справу лише з лінійно незалежними  $\chi_{f_1 \dots f_N}$ , ми запровадимо певний порядок слідування значень  $f_i$ . А саме, для побудови розкладів ми обмежимося тією підсистемою системи (33.27), для якої  $f_1 < f_2 < \dots < f_N$ . Цього досить, бо які б не були  $f'_1, f'_2, \dots, f'_N$ , ми зможемо так їх переставити, щоб в одержаній системі  $f_1 \dots f_N$  було  $f_1 < f_2 < \dots < f_N$ . Отже, для довільної антисиметричної функції ми можемо записати розклад

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sum_{f_1 < f_2 < \dots < f_N} a(f_1 \dots f_N) \chi_{f_1 \dots f_N}(q_1, \dots, q_N). \quad (33.29)$$

Уявимо собі, що ми маємо систему ферміонів (наприклад, електронів), які дуже слабо взаємодіють між собою, так що взаємодію можна розглядати як мале збурення. Тоді в нульовому наближенні, нехтуючи взаємодією, ми можемо одночастинкові функції  $\psi_{f_1}, \dots$  розглядати як

<sup>1</sup> Тут треба використати умову антисиметричності  $\psi$  у формі

$$P \psi = (-1)^P \psi.$$

функції, що описують стани окремих ферміонів. У цьому наближенні ненормована функція стаціонарного стану системи ферміонів дорівнюватиме функції  $\chi_{f_1 \dots f_N}(q_1 \dots q_N)$ , визначеній формулою (33.27) або (33.28). Цей результат є важливим для наближеного розв'язування рівняння Шредингера і визначення енергетичного спектра системи частинок.

Функції системи нульового наближення  $\chi_{f_1 \dots f_N}(q_1 \dots q_N)$  у випадку ферміонів і  $\varphi_{f_1 \dots f_N}(q_1 \dots q_N)$  для бозонів враховують виродження, зв'язане з тотожністю частинок, яке називають обмінним виродженням.

### § 34. Метод вторинного квантування<sup>1</sup>. Представлення вторинного квантування для хвильових функцій

Розглянемо окремо випадки статистики Бозе та Фермі. Починаючи з розгляду бозонів, відзначимо, що нумерація за допомогою індексів  $f_1, \dots, f_N$  у (33.23) не є доцільною, бо довільна перестановка цих індексів не змінює функції  $\varphi_{f_1 \dots f_N}$  і, таким чином, немає однозначності у визначенні функції через систему індексів  $f_1 \dots f_N$ . Для встановлення однозначної відповідності введемо нову систему чисел  $\dots n_f \dots$ , які показують, скільки разів «одночастинковий» стан  $f$  зустрічається серед сукупності  $f_1, \dots, f_N$ . Нові нумеруючі індекси будемо називати числами заповнення. Таким чином,

$$\varphi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N) = \varphi_{f_1 \dots f_N}(q_1 \dots q_N) = \sum_P P \psi_{f_1}(q_1) \dots \psi_{f_N}(q_N), \quad (34.1)$$

де числа заповнення  $n_f$  можуть приймати значення 0, 1, 2... Якщо функція  $\psi_f$  не зустрічається серед набору функцій  $\psi_{f_1}, \dots, \psi_{f_N}$ , то  $n_f = 0$ , коли вона зустрічається один раз,  $n_f = 1$ , коли вона зустрічається два рази,  $n_f = 2$  і т. д., причому

$$\sum_f n_f = N. \quad (34.2)$$

У зв'язку з ортогональністю «одночастинкових» функцій  $\psi_f$ , функції (34.1) теж будуть ортогональними, хоч вони не є нормованими. Розглянемо інтеграл нормування:

$$\int \bar{\varphi}_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N) \varphi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N) dq_1 \dots dq_N. \quad (34.3)$$

Оскільки

$$\int \bar{\psi}_{f_1}(q_1) \dots \bar{\psi}_{f_N}(q_N) \psi_{f_1}(q_1) \dots \psi_{f_N}(q_N) dq_1 \dots dq_N = \delta_{f_1 f'_1} \dots \delta_{f_N f'_N},$$

то інтеграл від добутку

$$\{P \bar{\psi}_{f_1}(q_1) \dots \bar{\psi}_{f_N}(q_N)\} \{P' \psi_{f_1}(q_1) \dots \psi_{f_N}(q_N)\}$$

дорівнює 1, коли  $P = P'$ , і дорівнює нулеві при  $P \neq P'$ . Внаслідок цього інтеграл нормування дорівнює числу членів у сумі (34.1), тобто числу перестановок з  $N$  елементів по групах  $\dots f \dots$  з  $n_f$  елементами в кожній групі

<sup>1</sup> Виклад ведеться за схемою, поданою М. М. Боголюбовим. Див. М. М. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, вид. «Радянська школа» (1949).

$$N! / \prod_f (n_f!) \quad (34.4)$$

і нормована система функцій запишеться так:

$$\psi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N) = \left[ \prod_f (n_f! / N!) \right]^{1/2} \varphi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N). \quad (34.5)$$

Представлення довільної симетричної функції за допомогою цієї ортонормованої та повної в просторі симетричних функцій системи:

$$\psi(q_1 \dots q_N) = \sum_{\dots n_f \dots} c(\dots n_f \dots) \psi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N) \quad (34.6)$$

називається представленням вторинного квантування. Функція  $c(\dots n_f \dots)$  системи чисел заповнення, у згоді із загальною теорією, називається хвильовою функцією у представленні вторинного квантування.

Запровадимо тепер нумерацію за допомогою чисел заповнення для випадку системи ферміонів. В антисиметризованому добутку  $\chi_{f_1 \dots f_N}$   $f_1 < f_2 < \dots < f_N$ , у зв'язку з чим числа заповнення  $n_f$  можуть приймати лише два значення:  $n_f = 0$ , або  $n_f = 1$ , при виконанні умови (34.2). У цьому разі кожній можливій системі чисел заповнення відповідає одна і лише одна функція з системи  $\chi_{f_1 \dots f_N}$ . При новій нумерації будемо писати:

$$\chi_{f_1 \dots f_N}(q_1 \dots q_N) = \chi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N). \quad (34.7)$$

З огляду на ортонормованість «індивідуальних» функцій  $\psi_f$  маємо, що функції  $\chi_{\dots n_f \dots}$  з різними наборами  $\dots n_f \dots$  ортогональні, а інтеграл нормування дорівнює

$$\int \bar{\chi}_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N) \chi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N) dq_1 \dots dq_N = N! \quad (34.8)$$

Таким чином, система функцій

$$\psi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \chi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N) \quad (34.9)$$

буде ортонормованою та повною у просторі антисиметричних функцій. Представлення вторинного квантування ми одержимо, розкладаючи хвильову функцію, подану у  $q$ -представленні за системою (34.9):

$$\psi(q_1 \dots q_N) = \sum_{\dots n_f \dots} a(\dots n_f \dots) \psi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N). \quad (34.10)$$

Функція  $a(\dots n_f \dots)$  є хвильовою функцією у представленні вторинного квантування для системи ферміонів.

#### Оператори динамічних величин у представленні вторинного квантування

Для побудови оператора  $U$  у представленні вторинного квантування треба обчислити матричні елементи вигляду

$$\{U\}_{\dots n_f \dots; \dots n'_f \dots} = \int \bar{\Psi}_{\dots n_f \dots} U \Psi_{\dots n'_f \dots} dq_1 \dots dq_N. \quad (34.11)$$

Якщо обмежитись розглядом операторів, які можна представити через суми  $s$ -кратних величин, то обчислення відповідних матричних еле-

ментів може бути здійснене. Розглянемо сукупність матриць, елементи яких

$$a_{f_1, f'_1}; a_{f_1, f_2, f'_1, f'_2}; \dots a_{f_1, \dots, f_s, f'_1, \dots, f'_s} \quad (34.12)$$

є операторами, що діють на хвильові функції вторинного квантування. Визначимо ці матриці такими рівняннями:

$$\begin{aligned} \{a_{f_1, f'_1}\}_{\dots n_{f_1}, \dots; \dots n'_{f'_1}} &= \int \bar{\Psi}_{f_1}(q'_1) \Psi_{f'_1}(q_1) \bar{\Psi}_{\dots n_{f_1}}(q_1, \dots, q_N) \times \\ &\times \Psi_{\dots n'_{f'_1}}(q'_1, q_2, \dots, q_N) dq'_1 dq_1 \dots dq_N, \\ \{a_{f_1, \dots, f_s, f'_1, \dots, f'_s}\}_{\dots n_{f_1, \dots, f_s}, \dots; \dots n'_{f'_1, \dots, f'_s}} &= \int \bar{\Psi}_{f_1}(q'_1) \dots \bar{\Psi}_{f_s}(q'_s) \Psi_{f'_1}(q_1) \dots \Psi_{f'_s}(q_s) \times \\ &\times \bar{\Psi}_{\dots n_{f_1, \dots, f_s}}(q_1, \dots, q_s, q_{s+1}, \dots, q_N) \Psi_{\dots n'_{f'_1, \dots, f'_s}}(q'_1, \dots, q'_s, q_{s+1}, \dots, q_N) \times \\ &\times dq'_1 \dots dq'_s dq_1 \dots dq_N. \end{aligned} \quad (34.13)$$

За допомогою цих матриць побудуємо тепер представлення вторинного квантування для величин адитивного, бінарного і т. д. типу. Розглянемо адитивну величину

$$U = \sum_{1 \leq r \leq N} A(r), \quad (34.14)$$

тоді

$$\{U\}_{\dots n_{f_1, \dots, f_s}, \dots; \dots n'_{f'_1, \dots, f'_s}} = \sum_{1 \leq r \leq N} \int \bar{\Psi}_{\dots n_{f_1, \dots, f_s}} A(r) \Psi_{\dots n'_{f'_1, \dots, f'_s}} dq_1 \dots dq_N;$$

оскільки всі члени цієї суми однакові, маємо

$$\{U\}_{\dots n_{f_1, \dots, f_s}, \dots; \dots n'_{f'_1, \dots, f'_s}} = N \int \bar{\Psi}_{\dots n_{f_1, \dots, f_s}} A(1) \Psi_{\dots n'_{f'_1, \dots, f'_s}} dq_1 \dots dq_N. \quad (34.15)$$

Розглянемо тепер звичайне матричне  $f$ -представлення оператора  $A(1)$ :

$$A(f_1, f'_1) = \int \bar{\Psi}_{f_1}(q_1) A(1) \Psi_{f'_1}(q_1) dq_1,$$

далі,

$$\begin{aligned} A(1) \Psi_{\dots n'_{f'_1}} &= A(1) \left[ \sum_{f'_1} \left( \int \bar{\Psi}_{f'_1}(q'_1) \Psi_{\dots n'_{f'_1}}(q'_1, q_2, \dots, q_N) dq'_1 \right) \Psi_{f'_1}(q_1) \right] = \\ &= \sum_{f, f'_1} A(f_1, f'_1) \Psi_{f_1}(q_1) \int \bar{\Psi}_{f'_1}(q'_1) \Psi_{\dots n'_{f'_1}}(q'_1, q_2, \dots, q_N) dq'_1, \end{aligned} \quad (34.16)$$

звідки

$$\begin{aligned} \{U\}_{\dots n_{f_1, \dots, f_s}, \dots; \dots n'_{f'_1, \dots, f'_s}} &= N \sum_{f, f'_1} A(f_1, f'_1) \int \bar{\Psi}_{\dots n_{f_1, \dots, f_s}}(q_1, q_2, \dots, q_N) \Psi_{f_1}(q_1) \bar{\Psi}_{f'_1}(q'_1) \times \\ &\times \Psi_{\dots n'_{f'_1, \dots, f'_s}}(q'_1, q_2, \dots, q_N) dq'_1 dq_1 \dots dq_N, \end{aligned}$$

або

$$\{U\}_{\dots n_{f_1, \dots, f_s}, \dots; \dots n'_{f'_1, \dots, f'_s}} = N \sum_{f, f'_1} A(f_1, f'_1) \{a_{f_1, f'_1}\}_{\dots n_{f_1, \dots, f_s}, \dots; \dots n'_{f'_1, \dots, f'_s}}. \quad (34.17)$$

Тобто у вторинному квантуванні адитивна динамічна величина визначається виразом

$$U = N \sum_{f, f'_1} A(f_1, f'_1) a_{f_1, f'_1}. \quad (34.18)$$

Цілком аналогічно для бінарних, або в загальному  $s$ -кратних величин одержимо відповідно:

$$\sum_{1 \leq r_1 < r_2 \leq N} A(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \sum_{f_1, f_2, f'_1, f'_2} A(f_1, f_2, f'_1, f'_2) a_{f_1, f_2, f'_1, f'_2}, \quad (34.19)$$

де

$$A(f_1, f_2, f'_1, f'_2) = \int \bar{\Psi}_{f_1}(1) \Psi_{f_2}(2) A(1, 2) \Psi_{f'_1}(1) \Psi_{f'_2}(2) dq_1 dq_2 \quad (34.20)$$

і

$$\begin{aligned} \sum_{1 \leq r_1 < r_2 < \dots < r_s \leq N} A(r_1, \dots, r_s) &= \\ &= \frac{N(N-1) \dots (N-s+1)}{s!} \sum_{f_1, \dots, f_s; f'_1, \dots, f'_s} A(f_1, \dots, f_s; f'_1, \dots, f'_s) a_{f_1, \dots, f_s; f'_1, \dots, f'_s}, \end{aligned} \quad (34.21)$$

де

$$A(f_1, \dots, f_s, f'_1, \dots, f'_s) = \int \bar{\Psi}_{f_1}(1) \dots \bar{\Psi}_{f_s}(s) A(1, \dots, s) \Psi_{f'_1}(1) \dots \Psi_{f'_s}(s) dq_1 \dots dq_s. \quad (34.22)$$

Знайдемо зв'язки між елементами операторних матриць вищих порядків і елементами матриць нижчих порядків. Наприклад, розглянемо добуток двох довільних адитивних величин:

$$\sum_{1 \leq r_1 < N} A(r_1) \sum_{1 \leq r_2 < N} B(r_2) = \sum_{\substack{1 \leq r_1 < N \\ 1 \leq r_2 < N}} A(r_1) B(r_2) = \sum_{1 \leq r_1 < N} A(r_1) B(r_1) + \sum_{\substack{1 \leq r_1 < N \\ 1 \leq r_2 < N \\ r_1 \neq r_2}} A(r_1) B(r_2).$$

Отже, добуток двох адитивних величин дорівнює сумі адитивної та бінарної величин:

$$\sum_{1 \leq r_1 < N} A(r_1) \sum_{1 \leq r_2 < N} B(r_2) = \sum_{1 \leq r_1 < N} A(r_1) B(r_1) + \sum_{1 \leq r_1 < r_2 < N} \{A(r_1) B(r_2) + A(r_2) B(r_1)\}. \quad (34.23)$$

Перейдемо в цій тотожності до представлення вторинного квантування:

$$\begin{aligned} N^2 \sum_{f, f'_1} A(f_1, f'_1) a_{f_1, f'_1} \sum_{f_2, f'_2} B(f_2, f'_2) a_{f_2, f'_2} &= N \sum_{f, f'_1} \{A(1) B(1)\}_{f, f'_1} a_{f, f'_1} + \\ &+ \frac{N(N-1)}{2} \sum_{f_1, f_2, f'_1, f'_2} \{A(f_1, f'_1) B(f_2, f'_2) + A(f_2, f'_2) B(f_1, f'_1)\} a_{f_1, f'_1, f_2, f'_2}. \end{aligned} \quad (34.24)$$

Але

$$\{A(1) B(1)\}_{f, f'_1} = \sum_{f_2} A(f_1, f_2) B(f_2, f'_1)$$

та

$$\begin{aligned} \sum_{f_1, f_2, f_1', f_2'} A(f_2, f_2') B(f_1, f_1') a_{f_1' f_2' f_1 f_2} &= \sum_{f_1, f_2, f_1', f_2'} A(f_1, f_1') B(f_2, f_2') a_{f_2' f_1' f_2 f_1} = \\ &= \sum_{f_1, f_2, f_1', f_2'} A(f_1, f_1') B(f_2, f_2') a_{f_1' f_2' f_1 f_2}, \end{aligned}$$

бо з означення операторів  $a_{f_1' f_2' f_1 f_2}$  випливає їх симетрія

$$a_{P(f_1 \dots f_s); P(f_1' \dots f_s')} = a_{f_1 \dots f_s f_1' \dots f_s'} \quad (34.25)$$

для довільної перестановки  $P$ . В зв'язку з цим

$$\begin{aligned} N^2 \sum_{f_1, f_2, f_1', f_2'} A(f_1, f_1') B(f_2, f_2') a_{f_1' f_1} a_{f_2' f_2} &= N \sum_{f_1, f_2, f_1'} A(f_1, f_2) B(f_2, f_1') a_{f_1' f_1} + \\ &+ N(N-1) \sum_{f_1, f_2, f_1', f_2'} A(f_1, f_1') B(f_2, f_2') a_{f_1' f_2' f_1 f_2}, \end{aligned}$$

або, використовуючи символ Кронекера, маємо<sup>1</sup>

$$\sum_{f_1, f_2, f_1'} A(f_1, f_2) B(f_2, f_1') a_{f_1' f_1} = \sum_{f_1, f_2, f_1'} A(f_1, f_1') B(f_2, f_2') \delta(f_1' - f_2) a_{f_2' f_1}, \quad (34.26)$$

а тому

$$\sum_{f_1, f_2, f_1', f_2'} A(f_1, f_1') B(f_2, f_2') \{N(N-1) a_{f_1' f_2' f_1 f_2} - N^2 a_{f_1' f_1} a_{f_2' f_2} + N \delta(f_1' - f_2) a_{f_2' f_1}\} = 0. \quad (34.27)$$

Звідси через довільність величин  $A(f_1, f_1')$  та  $B(f_2, f_2')$  одержуємо шуканий зв'язок

$$N(N-1) a_{f_1' f_2' f_1 f_2} = N^2 a_{f_1' f_1} a_{f_2' f_2} - N \delta(f_1' - f_2) a_{f_2' f_1}. \quad (34.28)$$

В аналогічний спосіб можна встановити рекурентні співвідношення для матриць вищого порядку.

Для побудови представлення треба знати «унарну» матрицю  $a_{f_1' f_1}$ , її вираз треба будувати окремо для випадків Бозе- й Фермі-систем.

#### Випадок Бозе-системи

Розглянемо знову основне співвідношення

$$\{a_{f, f'}\}_{\dots n_f, \dots, n_{f'}} =$$

$$= \int \bar{\Psi}_f(q_1) \Psi_f(q_1) \bar{\Psi}_{\dots n_f, \dots}(q_1 q_2 \dots q_N) \Psi_{\dots n_f, \dots}(q_1 q_2 \dots q_N) dq_1 dq_2 \dots dq_N,$$

де, згідно з (34.5),

$$\Psi_{\dots n_f, \dots}(q_1 q_2 \dots q_N) = \sqrt{\frac{\prod (n_f!)}{N!}} \varphi_{\dots n_f, \dots}(q_1 \dots q_N),$$

<sup>1</sup> Символ Кронекера ми часто будемо записувати як « $\delta$ -функцію» дискретного аргументу  $\delta_{ff'} = \delta(f - f')$ .

$$\varphi_{\dots n_f, \dots}(q_1 \dots q_N) = \sum_P P \psi_{f_1}(q_1) \dots \psi_{f_N}(q_N).$$

Розкладемо  $\varphi_{\dots n_f, \dots}$  як функцію  $q_1$  в ряд по функціях  $\psi_g(q_1)$ . Зауважимо, що  $\varphi_{\dots n_f, \dots}$  як функція  $q_1$  є лінійною комбінацією функцій  $\psi_{f_1}(q_1), \psi_{f_2}(q_1), \dots, \psi_{f_N}(q_1)$ , так, що коли для деякого  $g$  нема серед цих функцій відповідного  $\psi_g(n_g = 0)$ , то коефіцієнт при  $\psi_g(q_1)$  дорівнює нулеві. Візьмемо тепер таке  $g$ , для якого  $n_g \geq 1$ , тоді коефіцієнт при  $\psi_g(q_1)$  буде рівний симетризованому за  $(q_2 \dots q_N)$  добутку  $\psi_{f_2}(q_2) \dots \psi_{f_N}(q_N)$ , де  $(f_2 \dots f_N)$  одержується з системи індексів  $(f_1 \dots f_N)$  вилученням одного індексу, рівного  $g$ . Такий коефіцієнт будемо позначати

$$\varphi_{\dots n_f, \dots}^g(q_2 \dots q_N). \quad (34.29)$$

Покладемо далі за означенням, що коли хоч одне  $n_f$  від'ємне, то  $\varphi_{\dots n_f, \dots} = 0$ .

Тоді

$$\varphi_{\dots n_f, \dots}(q_1 \dots q_N) = \sum_g \psi_g(q_1) \varphi_{\dots n_f, \dots}^g(q_2 \dots q_N), \quad (34.30)$$

звідки

$$\Psi_{\dots n_f, \dots}(q_1 q_2 \dots q_N) = \sum_g \sqrt{\frac{n_g \prod (n_f!)}{N(N-1)!}} \psi_g(q_1) \varphi_{\dots n_f, \dots}^g(q_2 \dots q_N),$$

але

$$\sqrt{\frac{\prod (n_f!)}{(N-1)!}} \varphi_{\dots n_f, \dots}^g(q_2 \dots q_N) = \Psi_{\dots n_f, \dots}^g(q_2 \dots q_N),$$

отже, остаточно

$$\Psi_{\dots n_f, \dots}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sum_g \left(\frac{n_g}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \psi_g(q_1) \Psi_{\dots n_f, \dots}^g(q_2 \dots q_N). \quad (34.31)$$

$$\bar{\Psi}_{\dots n_f, \dots}(q_1 q_2 \dots q_N) = \sum_g \left(\frac{n_g}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \bar{\psi}_g(q_1) \bar{\Psi}_{\dots n_f, \dots}^g(q_2 \dots q_N). \quad (34.32)$$

Підставляючи ці розклади в основну формулу для  $\{a_{f, f'}\}_{\dots n_f, \dots, n_{f'}}$  одержимо

$$\begin{aligned} N \{a_{f, f'}\}_{\dots n_f, \dots, n_{f'}} &= \sum_{g, g'} (n_g n_{g'})^{\frac{1}{2}} \int \bar{\Psi}_f(q_1) \psi_g(q_1) dq_1 \int \psi_{f'}(q_1) \bar{\psi}_{g'}(q_1) dq_1 \times \\ &\times \int \bar{\Psi}_{\dots n_f, \dots}^{g'}(q_2 \dots q_N) \Psi_{\dots n_f, \dots}^g(q_2 \dots q_N) dq_2 \dots dq_N. \end{aligned} \quad (34.33)$$

Звідси, в зв'язку з ортонормованістю  $\psi_g(q_1)$  та  $\varphi_{\dots n_f, \dots}(q_2 \dots q_N)$  у відповідних просторах, одержимо



$$N \{a_{ff'}\} \dots n_f \dots n_{f'} \dots = \sum_{g, g'} (n_g n_{g'})^{\frac{1}{2}} \delta(f-g) \delta(f'-g') \prod_{f''} \{ \delta(n_{f''} - \delta(f''-g') - n_{f''} + \delta(f''-g)) \}, \quad (34.34)$$

або

$$N \{a_{ff'}\} \dots n_f \dots n_{f'} \dots = (n_f n_{f'})^{\frac{1}{2}} \prod_{f''} \{ \delta(n_{f''} - \delta(f''-f') - n_{f''} + \delta(f''-f)) \}. \quad (34.35)$$

Отже, при  $f = f'$  матимемо

$$N \{a_{ff}\} \dots n_f \dots n_{f'} \dots = n_f \prod_{f''} \{ \delta(n_{f''} - n_{f''}') \} = n_f \{I\} \dots n_f \dots n_{f'} \dots, \quad (34.36)$$

або, в операторній формі,

$$N a_{ff} = n_f. \quad (34.37)$$

Для  $f \neq f'$  маємо

$$N \{a_{ff'}\} \dots n_f \dots n_{f'} \dots = (n_f n_{f'})^{\frac{1}{2}} \delta(n_f - n_{f'} + 1) \delta(n_{f'} - n_{f'} - 1) \prod_{f'' \neq f, f'} \delta(n_{f''} - n_{f''}') = \sqrt{n_f} \sqrt{1 + n_f} \delta(n_f - n_{f'} + 1) \delta(n_{f'} - n_{f'} - 1) \prod_{f'' \neq f, f'} \delta(n_{f''} - n_{f''}'). \quad (34.38)$$

Введемо тепер за допомогою матричного представлення оператори  $b_f$ :

$$\{b_f\} \dots n_f \dots n_{f'} \dots = \sqrt{1 + n_f} \delta(n_f - n_{f'} + 1) \prod_{f'' \neq f} \delta(n_{f''} - n_{f''}'). \quad (34.39)$$

$$\{b_f^+\} \dots n_f \dots n_{f'} \dots = \{b_f\} \dots n_{f'} \dots n_f \dots = \sqrt{n_f} \delta(n_f - n_{f'} - 1) \prod_{f'' \neq f} \delta(n_{f''} - n_{f''}'). \quad (34.40)$$

Як бачимо, оператори  $b_f$  та  $b_f^+$  можна також визначити так: вони діють на змінні  $n_f$  і переводять деяку функцію цих змінних в іншу за рецептом

$$b_f F(n_f) = \sqrt{1 + n_f} F(1 + n_f), \quad (34.41)$$

$$b_f^+ F(n_f) = \sqrt{n_f} F(n_f - 1). \quad (34.42)$$

Підсумовуючи, бачимо, що завжди

$$N a_{ff} = b_f^+ b_f. \quad (34.43)$$

Оператори  $b_f$  — так звані Бозе-амплітуди. Оскільки при  $f \neq f'$  оператори  $b_f$  та  $b_{f'}$  діють на різні аргументи, вони повинні комутувати. При  $f = f'$  комутація тривіальна, отже,

$$b_f b_{f'} - b_{f'} b_f = 0,$$

аналогічно,

$$b_f^+ b_{f'}^+ - b_{f'}^+ b_f^+ = 0.$$

Далі, при  $f \neq f'$  маємо

$$b_f^+ b_{f'} - b_{f'} b_f^+ = 0,$$

з другого боку,

$$b_f^+ b_f F(n_f) = n_f F(n_f),$$

$$b_f b_f^+ F(n_f) = (n_f + 1) F(n_f),$$

або

$$b_f^+ b_f = n_f, \quad b_f b_f^+ = n_f + 1.$$

Таким чином, ми одержуємо переставні співвідношення

$$b_f b_{f'}^+ - b_{f'}^+ b_f = \delta(f - f'), \quad (34.44)$$

які виражають загальні правила комутації для Бозе-операторів.

Встановимо тепер вираз для «бінарної» матриці:

$$N(N-1) a_{f_1' f_2' f_1 f_2} = b_{f_1'}^+ b_{f_2'}^+ b_{f_1}^+ b_{f_2} - \delta(f_1' - f_2) b_{f_1'}^+ b_{f_2} = b_{f_1'}^+ \{b_{f_2'}^+ b_{f_2} - \delta(f_1' - f_2)\} b_{f_2}. \quad (34.45)$$

що на основі правила комутації дає

$$N(N-1) a_{f_1' f_2' f_1 f_2} = b_{f_1'}^+ b_{f_2}^+ b_{f_2} b_{f_1'}. \quad (34.46)$$

Отже, для адитивної величини матимемо

$$\sum_{1 < r < N} A(r) = \sum_{f, f'} A(f, f') b_f^+ b_f. \quad (34.47)$$

а для бінарної

$$\sum_{1 < r_1 < r_2 < N} A(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \sum_{f_1, f_2, f_1', f_2'} A(f_1, f_2; f_1', f_2') b_{f_1'}^+ b_{f_2'}^+ b_{f_2} b_{f_1}. \quad (34.48)$$

Якщо ввести так звану квантовану хвильову функцію — оператор, що діє на хвильові функції вторинного квантування:

$$\psi(q) = \sum_f b_f \psi_f(q), \quad \psi^+(q) = \sum_f b_f^+ \bar{\psi}_f(q), \quad (34.49)$$

то легко знайти

$$\sum_r A(r) = \int \psi^+(q_1) A(1) \psi(q_1) dq_1, \quad (34.50)$$

$$\sum_{r_1 < r_2} A(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \int \psi^+(q_1) \psi^+(q_2) A(1, 2) \psi(q_2) \psi(q_1) dq_1 dq_2. \quad (34.51)$$

Коли ми розглядаємо динамічну систему, в якій енергія взаємодії може бути представлена як сума парних взаємодій, то гамільтоніан системи буде сумою адитивної та бінарної частин:

$$H = \sum_{1 < r < N} H(r) + \sum_{1 < r_1 < r_2 < N} U(r_1, r_2) \quad (34.52)$$

і хвильове рівняння у представленні вторинного квантування матиме вигляд

$$ih \frac{\partial C}{\partial t} = HC, \quad (34.53)$$

де

$$H = \sum_{f, f'} L(f, f') b_f^\dagger b_{f'} + \frac{1}{2} \sum_{f_1, f_2, f_1', f_2'} F(f_1, f_2, f_1', f_2') b_{f_1}^\dagger b_{f_2}^\dagger b_{f_2'} b_{f_1'}. \quad (34.54)$$

$$L(f, f') = \int \bar{\psi}_f(q_1) H(1) \psi_{f'}(q_1) dq_1, \quad (34.55)$$

$$F(f_1, f_2, f_1', f_2') = \int \bar{\psi}_{f_1}(q_1) \bar{\psi}_{f_2}(q_2) U(1, 2) \psi_{f_2'}(q_2) \psi_{f_1'}(q_1) dq_1 dq_2, \quad (34.56)$$

або, за допомогою квантованої функції,

$$H = \int \psi^\dagger(q_1) H(1) \psi(q_1) dq_1 + \frac{1}{2} \int \psi^\dagger(q_1) \psi^\dagger(q_2) U(1, 2) \psi(q_2) \psi(q_1) dq_1 dq_2. \quad (34.57)$$

Співвідношення комутації для квантованої функції

$$\psi(q) = \sum_f b_f \psi_f(q)$$

легко знайти, використовуючи відомі правила комутації для операторів  $b$  (34.44). Ми одержимо<sup>1</sup>

$$\psi^\dagger(q) \psi(q') - \psi(q') \psi^\dagger(q) = -\delta(q - q'), \quad (34.58)$$

де  $\delta(q - q')$  є дельта-функція від неперервних змінних, помножена на символ Кронекера для дискретної (спінової) змінної<sup>2</sup>:

$$\delta(q - q') = \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z') \delta_{s_2 s_2'}. \quad (34.59)$$

Використовуючи гейзенбергівське представлення, ми повинні розглядати квантовану хвильову функцію як оператор, залежний від часу, згідно із законом

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = \psi H - H \psi. \quad (34.60)$$

Отже, у цьому представленні

$$\begin{aligned} \psi(q, t) &= e^{\frac{i}{\hbar} H t} \psi(q, 0) e^{-\frac{i}{\hbar} H t}, \\ \psi^\dagger(q, t) &= e^{\frac{i}{\hbar} H t} \psi^\dagger(q, 0) e^{-\frac{i}{\hbar} H t}, \end{aligned} \quad (34.61)$$

<sup>1</sup> Використовуючи представлення  $\delta$ -функції Дірака

$$\delta(q - q') = \sum_f \bar{\psi}_f(q) \psi_f(q').$$

<sup>2</sup> Якщо символ Кронекера записувати формально як дельта-функцію дискретного аргумента

$$\delta_{kk'} = \delta(k - k'),$$

то формула (34.58) має цілком поправний вигляд.

звідки випливає, що для будь-якого моменту часу  $t$  оператори  $\psi(q, t)$  задовольняють тим самим умовам комутації (34.59), що і початкові  $\psi(q, 0) = \psi(q)$ .

Розглянемо, нарешті, безспінові частинки і покажемо, що вираз  $\psi^\dagger(\vec{q}, t) \psi(\vec{q}, t) d\vec{q}$  визначає число частинок, які в момент  $t$  перебувають в елементі об'єму  $d\vec{q}$  коло точки  $\vec{q}$ . Число частинок в об'ємі  $\tau$  є адитивною величиною

$$N_\tau = \sum_{i=1}^N \int \delta(\vec{q} - \vec{q}_i) d\vec{q}, \quad (34.62)$$

а тому у представленні вторинного квантування

$$N_\tau = \int \psi^\dagger(\vec{q}_1) \left( \int \delta(\vec{q} - \vec{q}_1) d\vec{q} \right) \psi(\vec{q}_1) d\vec{q}_1 = \int \psi^\dagger(\vec{q}) \psi(\vec{q}) d\vec{q}$$

і для моменту  $t$

$$N_\tau(t) = \int \psi^\dagger(\vec{q}, t) \psi(\vec{q}, t) d\vec{q}. \quad (34.63)$$

Отже, точне число частинок в елементі  $d\vec{q}$  дорівнює

$$N_{d\vec{q}}(t) = \psi^\dagger(\vec{q}, t) \psi(\vec{q}, t) d\vec{q}. \quad (34.64)$$

Нехай тепер  $\psi(\vec{q}, t)$  буде звичайною хвильовою функцією однієї частинки. Якщо ця функція нормована так, що

$$\int \bar{\psi}(\vec{q}, t) \psi(\vec{q}, t) d\vec{q} = N, \quad (34.65)$$

то вираз

$$\bar{\psi}(\vec{q}, t) \psi(\vec{q}, t) d\vec{q} \quad (34.66)$$

дає середню кількість частинок в об'ємі  $d\vec{q}$  в момент  $t$ . Таким чином, з середнього значення (34.66) можна одержати точне, коли замінити звичайну хвильову функцію на квантовану, значення якої є операторами, що діють на функцію вторинного квантування  $C(\dots n_f \dots)$ . Цей перехід зв'язаний ніби з ще одним квантуванням. Назва методу вторинного квантування пов'язана з цією аналогією.

#### Випадок Фермі-системи

Розглянемо знову основне рівняння

$$\begin{aligned} & \{a_{f_1 f_1'} \dots a_{f_n f_n'} \dots\} = \\ & = \int \bar{\psi}_{f_1}(q_1) \psi_{f_1'}(q_1) \bar{\Psi}_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_n) \Psi_{\dots n_f \dots}(q_1', q_2' \dots q_n') dq_1' dq_1 dq_2 \dots dq_n, \end{aligned} \quad (34.67)$$

\*<sup>1</sup> Повна розробка методу вторинного квантування належить В. А. Фоку, причому ним же розроблена форма методу, придатна і у випадку неперервної сукупності індивідуальних станів. В. А. Фок, *Zs. f. Phys.*, 75, 622 (1932); *Sov. Phys.*, 6, 425 (1934). Див. В. А. Фок, *Работы по квантовой теории поля*, Изд. Ленинградского университета (1957).

де тепер

$$\Psi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \chi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N), \quad (34.68)$$

$$\chi_{\dots n_f \dots} = \begin{vmatrix} \psi_{f_1}(q_1) \dots \psi_{f_1}(q_N) \\ \dots \dots \dots \dots \dots \\ \psi_{f_N}(q_1) \dots \psi_{f_N}(q_N) \end{vmatrix}, \quad (34.69)$$

а  $f_1, f_2, \dots, f_N$  є сукупністю значень  $f$ , для яких  $n_f = 1$ , розташованою за обраним порядком. Для кожної можливої системи чисел заповнення ( $n_f = 0, 1; \sum_f n_f = N$ ) існує саме  $N$  таких значень  $f$ . Розкладемо детермінант (34.69) за його першою колонкою

$$\chi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N) = \sum_{r=1}^N (-1)^{r-1} \psi_{f_r}(q_1) \Phi_r(q_2 \dots q_N), \quad (34.70)$$

де через  $\Phi_r$  позначено відповідний мінор, що дорівнює

$$\Phi_r(q_2 \dots q_N) = \chi_{\dots \bar{n}_f \dots}(q_2 \dots q_N) = \sqrt{(N-1)!} \Psi_{\dots \bar{n}_f \dots}(q_2, \dots, q_N), \quad (34.71)$$

де

$$\bar{n}_f = n_f - \delta_{ff_r}. \quad (34.72)$$

Візьмемо до уваги, що

$$r-1 = \sum_{f < f_r} n_f \quad (34.73)$$

та що суму (34.70) можна поширити на всі значення  $r = g$ , якщо тільки перед цим помножити кожний член на  $n_g$ . Тоді одержимо:

$$\Psi_{\dots n_f \dots}(q_1 \dots q_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_g (-1)^{\sum_{f < g} n_f} n_g \psi_g(q_1) \Psi_{\dots \beta_g n_f \dots}(q_2 \dots q_N), \quad (34.74)$$

де

$$\beta_g n_f = n_f - \delta_{fg}.$$

Підстановка цих виразів у (34.67) дає

$$\begin{aligned} N \{a_{f_1 f_1'} \dots n_f \dots n_f' \dots\} &= \\ &= \sum_{g, g'} (-1)^{\sum_{f < g} n_f} (-1)^{\sum_{f < g'} n_f'} n_g n_{g'} \int \bar{\psi}_{f_1}(q_1) \psi_{g'}(q_1) dq_1 \int \psi_{f_1'}(q_1) \times \\ &\times \bar{\psi}_{g'}(q_1) dq_1 \int \bar{\Psi}_{\dots \beta_g n_f \dots}(q_2 \dots q_N) \Psi_{\dots \beta_{g'} n_f' \dots}(q_2 \dots q_N) dq_2 \dots dq_N. \end{aligned} \quad (34.75)$$

Через ортонормованість функцій  $\psi_f(q)$  та  $\Psi_{\dots n_f \dots}(q_2 \dots q_N)$  у відповідних просторах маємо<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} N \{a_{f_1 f_1'} \dots n_f \dots n_f' \dots\} &= \\ &= \sum_{g, g'} (-1)^{\sum_{f < g} n_f} (-1)^{\sum_{f < g'} n_f'} n_g n_{g'} \delta_{f_1' g} \delta_{f_1 g'} \prod_f \delta_{\beta_g n_f, \beta_{g'} n_f'} = \\ &= (-1)^{\sum_{f < f_1'} n_f} (-1)^{\sum_{f < f_1} n_f'} \left[ \prod_f \delta(n_f - n_f' - \delta_{ff_1'} + \delta_{ff_1}) \right] n_{f_1'} n_{f_1}. \end{aligned} \quad (34.76)$$

Цей вираз відмінний від нуля лише коли

$$n_{f_1'} = n_{f_1} + \delta_{ff_1} - \delta_{ff_1'}, \quad (34.77)$$

звідки маємо

$$\begin{aligned} n_{f_1} &= 1 + n_{f_1} - \delta_{ff_1'}, \\ \sum_{f < f_1} n_{f_1}' &= \sum_{f < f_1} (n_f - \delta_{ff_1'}). \end{aligned} \quad (34.78)$$

Далі, оскільки числа заповнення набирають лише значення 0, 1, ми можемо покласти завжди

$$n_{f_1'} = \delta(1 - n_{f_1'}), n_{f_1} = \delta(1 - n_{f_1}) = \delta(n_{f_1} - \delta_{ff_1'}) \quad (34.79)$$

і одержимо

$$\begin{aligned} N \{a_{f_1 f_1'} \dots n_f \dots n_f' \dots\} &= (-1)^{\sum_{f < f_1'} n_f} \delta(1 - n_{f_1'}) (-1)^{\sum_{f < f_1} (n_f - \delta_{ff_1'})} \delta(n_{f_1} - \delta_{ff_1'}) \times \\ &\times \prod_f \delta(n_f - n_f' - \delta_{ff_1'} + \delta_{ff_1}). \end{aligned} \quad (34.80)$$

Результат дії оператора  $Na_{f_1 f_1'}$  на функцію  $C(\dots n_f \dots)$  ми можемо, на підставі знайдених формул, записати так:

$$\begin{aligned} Na_{f_1 f_1'} C(\dots n_f \dots) &= (-1)^{\sum_{f < f_1'} n_f} \delta(1 - n_{f_1'}) (-1)^{\sum_{f < f_1} (n_f - \delta_{ff_1'})} \delta(n_{f_1} - \delta_{ff_1'}) \times \\ &\times C(\dots, n_f + \delta_{ff_1} - \delta_{ff_1'}, \dots). \end{aligned} \quad (34.81)$$

Отже, дія цього оператора може бути представлена як результат таких послідовних операцій: по-перше, заміни аргументів  $n_f$  в хвильовій

функції на  $n_f + \delta_{ff_1}$  та множення одержаної функції на  $(-1)^{\sum_{f < f_1} n_f} \delta(n_{f_1})$ , далі, заміни аргумента  $n_f$  в одержаному виразі на  $n_f - \delta_{ff_1}$

та множення на  $(-1)^{\sum_{f < f_1'} n_f} \delta(1 - n_{f_1'})$ .

<sup>1</sup> В правій частині для зручності ми записали складний символ Кронекера як « $\delta$ -функцію» дискретного аргумента:

$$\delta_{n_f', n_f + \delta_{ff_1} - \delta_{ff_1'}} = \delta(n_f - n_f' - \delta_{ff_1} + \delta_{ff_1'})$$

і далі будемо використовувати це позначення.

Введемо тепер оператори  $\beta_f$  та  $\beta_f^+$ , згідно з таким означенням:

$$\begin{aligned}\beta_f F(n_f) &= \delta(n_f) F(n_f + 1), \\ \beta_f^+ F(n_f) &= \delta(1 - n_f) F(n_f - 1).\end{aligned}\quad (34.82)$$

За допомогою цих операторів зразу одержимо

$$N a_{f_1 f_1'} = (-1)^{\sum_{f < f_1} n_f} \beta_{f_1}^+ (-1)^{\sum_{f < f_1'} n_f} \beta_{f_1'} \quad (34.83)$$

Запровадимо нарешті нові оператори — так звані Фермі-амплітуди:

$$\begin{aligned}a_f &= (-1)^{\sum_{g < f} n_g} \beta_f = \beta_f (-1)^{\sum_{g < f} n_g}, \\ a_f^+ &= \beta_f^+ (-1)^{\sum_{g < f} n_g} = (-1)^{\sum_{g < f} n_g} \beta_f^+.\end{aligned}\quad (34.84)$$

Через ці оператори (34.83) запишеться у вигляді

$$N a_{f_1 f_1'} = a_{f_1'}^+ a_{f_1}, \quad (34.85)$$

аналогічному до виразу (34.43) випадку Бозе-систем.

Для встановлення правил перестановки Фермі-амплітуд  $a$  їх встановлюють спочатку для операторів  $\beta$ . Легко бачити, що

$$\beta_f \beta_{f'} - \beta_{f'} \beta_f = 0, \quad \beta_f^+ \beta_{f'}^+ - \beta_{f'}^+ \beta_f^+ = 0, \quad \beta_f^+ \beta_{f'} - \beta_{f'} \beta_f^+ = 0,$$

коли  $f \neq f'$ , бо в цьому разі  $\beta_f$  та  $\beta_{f'}$  діють на різні аргументи функції. Далі, на підставі (34.82) безпосереднім обчисленням одержується:

$$\beta_f^+ \beta_f = n_f, \quad \beta_f \beta_f^+ = 1 - n_f, \quad \beta_f \beta_f = 0, \quad \beta_f^+ \beta_f^+ = 0.$$

Тепер, знаючи ці співвідношення та користуючись (34.84), легко обчислити перестановки для операторів  $a_f$ . В результаті простих обчислень ми одержимо правило комутації Фермі-амплітуд:

$$\begin{aligned}a_f a_{f'} + a_{f'} a_f &= 0, \quad a_f^+ a_{f'}^+ + a_{f'}^+ a_f^+ = 0, \\ a_f^+ a_{f'} + a_{f'} a_f^+ &= \delta_{ff'},\end{aligned}\quad (34.85)$$

причому

$$a_f^+ a_f = n_f. \quad (34.86)$$

Заміна операторів  $a_f$  за канонічним перетворенням за допомогою довільного унітарного оператора, у згоді із загальною теорією, не змінює правил комутації.

Так само, як і у випадку Бозе-системи, ми можемо тепер знайти за загальною формулою (34.28) вираз оператора  $a_{f_1 f_2 f_1' f_2'}$ , у зв'язку із знайденими правилами перестановки амплітуд Фермі. Одержимо

$$N(N-1) a_{f_1' f_2' f_1 f_2} = a_{f_1}^+ a_{f_2}^+ a_{f_2'} a_{f_1'}. \quad (34.88)$$

Можна знайти відповідні формули представлення вторинного квантування для адитивних, бінарних і т. д. динамічних величин. Відміна від знайдених для Бозе-систем формул буде в тому, що замість Бозе-амплітуд  $b_f$  фігуруватимуть Фермі-амплітуди  $a$ .

Аналогічні формули записуються і для виразів з квантованою функцією

$$\psi(q) = \sum_f a_f \psi_f(q), \quad (34.89)$$

але в цьому разі співвідношення комутації теж будуть інші, ніж у випадку Бозе-системи, а саме:

$$\begin{aligned}\psi(q)\psi(q') + \psi(q')\psi(q) &= 0, \\ \psi^+(q)\psi^+(q') + \psi^+(q')\psi^+(q) &= 0, \\ \psi^+(q)\psi(q') + \psi(q')\psi^+(q) &= \delta(q - q').\end{aligned}\quad (34.90)$$

Метод вторинного квантування знаходить широке застосування в теорії систем взаємодіючих частинок, у квантовій статистиці та квантовій теорії полів. Деякі застосування ми розглянемо далі.

### § 35. Метод статистичних операторів

Для квантовомеханічної системи, стан якої описується певною хвильовою функцією  $\psi$ , статистичний постулат квантової механіки формує фізичний зміст об'єктивного опису стану системи за допомогою цієї хвильової функції.

Знання хвильової функції дає можливість визначити імовірності тих чи інших результатів вимірювання різних динамічних величин. Зі змісту такого статистичного передбачення результатів вимірювання випливає, що ці передбачення теорії перевіряються при великій кількості незалежних повторень одного і того ж вимірювання над системою, яка перебуває при кожному вимірі у даному стані  $\psi$ . Як завжди, у теорії імовірностей такий процес можна уявити собі як вимірювання розглядуваної величини на сукупності у границі нескінченного числа  $N$  незалежних, неваємодіючих «екземплярів» даної системи, кожний з них перебуває в одному і тому ж стані  $\psi$ . Така сукупність зветься чистим ансамблем квантової механіки. Як нам відомо, середнє значення величини  $L$  для чистого ансамблю з хвильовою функцією  $\psi$  дорівнює

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

де  $L$  — оператор відповідної величини.

Розглянемо тепер систему, яка є частиною більшої системи. Припустимо, що хвильова функція всієї великої системи існує і дорівнює  $\psi(y, x)$ , де через  $y$  позначено сукупність координат, які належать лише до підсистеми, а через  $x$  всі інші координати. Функція  $\psi(y, x)$  відноситься до всієї системи і відповідає наявності взаємодії між розглядуваною підсистемою та другою частиною системи так, що  $\psi(y, x)$  не розпадається на добуток функцій, залежних окремо від  $x$  та  $y$ . Внаслідок цього, у згоді із загальними положеннями квантової механіки системи частинок, підсистема не володіє своєю окремою хвильовою функцією.

Нехай оператор  $L$  діє лише на координати  $y$ , репрезентуючи величину, яка належить лише до підсистеми. У стані системи  $\psi(y, x)$  середнє значення  $L$  буде дорівнювати

$$\bar{L} = \int \bar{\psi}(y, x) L \psi(y, x) dy dx. \quad (35.1)$$

Запровадимо функцію

$$\rho(y', y) = \int \bar{\psi}(y', x) \psi(y, x) dx, \quad (35.2)$$

яку називають матрицею густини підсистеми<sup>1</sup> або координатним представленням статистичного оператора  $\rho$ . З визначення випливає:

$$\bar{\rho}(y, y') = \rho(y', y), \quad (35.3)$$

$$\rho(y, y) = \int |\psi(y, x)|^2 dx. \quad (35.4)$$

Отже, матриця статистичного оператора — «ермітова», а її діагональні елементи (35.4) дають розподіл імовірностей для координат підсистеми. За допомогою матриці густини одержуємо замість (35.1)

$$\bar{L} = \int [L \rho(y', y)]_{y'=y} dy, \quad (35.5)$$

де  $L$  діє у функції  $\rho(y', y)$  лише на змінні  $y$ , а після дії оператора  $L$  покладається  $y' = y$ .

Таким чином, стан підсистеми, яка не володіє хвильовою функцією, може бути описаний за допомогою матриці густини. Для переходу від координатного до іншого представлення проведемо такі міркування<sup>2</sup>. Припустимо тимчасово, що підсистема має хвильову функцію  $\psi$ . Розкладемо  $\psi$  за деякою повною системою функцій  $\psi_n(y)$ :

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (35.6)$$

та обчислимо середнє значення  $L$ :

$$\bar{L} = \sum_{n,m} \bar{c}_n c_m (n|L|m), \quad (n|L|m) = \int \bar{\psi}_n L \psi_m dy. \quad (35.7)$$

Оскільки в дійсності підсистема не володіє своєю хвильовою функцією, то перехід до реального випадку можна розглядати як перехід від величин  $c_n c_m$  до величин  $\rho_{mn}$ , які не зводяться до добутку яких-небудь величин, що утворюють одновимірну послідовність, і записати замість (35.5)

$$\bar{L} = \sum_{m,n} \rho_{mn} (n|L|m). \quad (35.8)$$

Величини  $\rho_{mn}$  є матричними елементами матриці густини в новому представленні. Переходячи до операторного запису через статистичний оператор  $\rho$ , ми можемо записати (35.8) в такому вигляді:

$$\bar{L} = \sum_n (\rho L)_{nn} = Sp(\rho L). \quad (35.8a)^3$$

Стани системи, які описуються матрицею густини, мають назву «змішаних станів» на відміну від «чистих станів», обговорених раніше.

Трактування усереднення (35.8a) не є таким простим і вимагає обе-

<sup>1</sup> Матриця густини була запроваджена Л. Д. Ландау (Zs. f. Phys. 45 (1927)) і незалежно Нейманом (Gött. Nachr., s. 245 (1927)). Див. також J. v. Neumann n. Math. Grundlagen der Quantenmechan., loc. cit.

<sup>2</sup> Див. Л. Ландау і Е. Лифшиц, Статистическая физика, ГИТТЛ (1951), § 5.

<sup>3</sup> Як завжди, тут символ  $Sp(A)$  означає слід матриці  $A$ .

режності. Дійсно, одержане усереднення містить у собі усереднення двох типів. Передусім воно містить звичайне для квантової механіки чистих станів усереднення, зв'язане зі статистичним змістом самої хвильової функції  $\psi$  (коли вона існує), а по-друге, у (35.8a) міститься усереднення в дусі загальних уявлень статистичної фізики. Це друге усереднення відбиває факт, що розглянута підсистема не є замкнутою з точки зору взаємодії з іншими квантовомеханічними системами (з другою частиною великої системи або з «екземплярами» розглядової підсистеми).

Справа виглядає так, ніби «чистий» ідеальний ансамбль не взаємодіючих «екземплярів», який відповідає існуванню хвильової функції розглянутої системи, замінюється на реальний ансамбль взаємодіючих «екземплярів».

В загальному, строго кажучи, два усереднення, про які йде мова, не можуть бути відділені одне від одного, і не можна тлумачити зображення стану за допомогою статистичного оператора як відповідне до того, що система може перебувати в різних станах  $\psi_1, \psi_2, \dots$  з різними імовірностями  $W_1, W_2, \dots$ , а друге усереднення є усереднення за цими імовірностями<sup>1</sup>.

Викладене положення до деякої міри подібне до того, що має місце в статистиці Гіббса при розгляді макроскопічної системи. Розгляд системи в цілому за Гіббсом має зміст тоді, коли взаємодія між «екземплярами» системи є настільки малою, що їх можна розглядати як квазізамкнені і формулювати болтцманівський підхід для системи, яка складається зі слабозвзаємодіючих макроскопічних підсистем.

Отже, формальний розгляд «змішаного ансамблю» як ідеального ансамблю з не взаємодіючих «екземплярів» розглядуваної динамічної системи, у якому окремі «екземпляри» можуть перебувати в різних «станах» з хвильовими функціями  $\psi_1, \psi_2, \dots$ , або, інакше кажучи, відокремлення другого усереднення як усереднення по імовірностях  $W_1, W_2, \dots$  різних «станів»  $\psi_1, \psi_2, \dots$ , у яких «може перебувати» система, відповідає умові «слабкої» взаємодії розглядуваної системи з іншими системами.

Саме таке положення характерне для проблем квантової статистики. В цьому і лише в цьому розумінні ми можемо ввести змішаний ансамбль, для яких

$$\bar{L} = \sum_k W_k \left( \int \bar{\psi}_k L \psi_k dq \right), \quad \sum_k W_k = 1, \quad (35.9)$$

де імовірності «станів»  $W_k$  виступають як не залежні від квантовомеханічної теорії. Змішаний ансамбль і відповідна статистика квантових систем можуть бути описані у термінах статистичного оператора.

#### Оператор проєкції та статистичний оператор<sup>2</sup>

Введемо оператор  $P_\rho$ , що проєктує хвильові функції на функцію  $\rho$ :

$$P_\rho \psi = \rho \psi, \quad (35.10)$$

<sup>1</sup> Більш докладно ми це питання розберемо в останньому розділі в зв'язку із загальними методологічними питаннями квантової механіки.

<sup>2</sup> Див. J. v. Neumann, loc. cit., розділ IV, М. М. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, «Радянська школа» (1949), § 1.

де константа  $c$  визначається з умови ортогональності  $\varphi$  до  $\psi - P_\varphi\psi$ :

$$\int \bar{\varphi}(\psi - P_\varphi\psi) dq = 0, \quad (35.11)$$

звідки

$$c = \int \bar{\varphi} \psi dq,$$

коли функція  $\varphi$  є нормованою.

Розглянемо тепер змішаний ансамбль, що характеризується системою можливих станів  $\psi_k$  та відповідними імовірностями  $W_k$ , і побудуємо оператор

$$\rho = \sum_k W_k P_{\psi_k}. \quad (35.12)$$

Цей оператор ми і будемо далі називати статистичним оператором.

Використаємо матричне представлення, для чого оберемо повну систему величин, які належать до нашої системи, і позначимо можливий спектр її через  $x$ . У обраному  $x$ -представленні маємо

$$\sum_{x'} (P_\varphi)_{xx'} \psi(x') = (P_\varphi \psi)_x = \left( \int \bar{\varphi} \psi dq \right) \varphi(x). \quad (35.13)$$

За означенням,

$$\int \bar{\varphi} \psi dq = \sum_{x'} \bar{\varphi}(x') \psi(x'), \quad (35.14)$$

і ми одержуємо з (35.13)

$$\sum_{x'} \{ (P_\varphi)_{xx'} - \bar{\varphi}(x') \varphi(x) \} \psi(x') = 0, \quad (35.15)$$

звідки, через довільність  $\psi(x')$ , маємо, що  $x$ -представлення оператора проекції дається матрицею

$$(P_\varphi)_{xx'} = \varphi(x) \bar{\varphi}(x'). \quad (35.16)$$

Отже,  $x$ -представлення для статистичного оператора є

$$(\rho)_{xx'} = \rho(x, x') = \sum_k W_k \psi_k(x) \bar{\psi}_k(x'). \quad (35.17)$$

Знаючи, що слід (шпур) оператора є сумою діагональних елементів відповідної матриці, легко довести важливу властивість сліду — незалежність його від вибору представлення. Зробимо перехід від  $x$ -представлення до якогось іншого  $n$ -представлення. Тоді

$$(L)_{xx'} = \sum_{nn'} \varphi_n(x) (L)_{nn'} \bar{\varphi}_{n'}(x'), \quad (35.18)$$

де  $\varphi_n(x)$  — ортонормована система функцій, що відповідає даному переходові<sup>1</sup>.

Звідси

$$\sum_x (L)_{xx} = \sum_{n, n'} (L)_{nn'} \sum_x \bar{\varphi}_{n'}(x) \varphi_n(x), \quad (35.19)$$

і, завдяки умові ортонормованості функцій  $\varphi_n$

$$\sum_x \bar{\varphi}_{n'}(x) \varphi_n(x) = \delta_{nn'},$$

маємо

$$\sum_x (L)_{xx} = \sum_n (L)_{nn}, \quad (35.20)$$

що доводить згадану вище властивість сліду. Обчислимо слід статистичного оператора:

$$Sp\rho = \sum_x (\rho)_{xx} = \sum_k W_k \sum_x |\psi_k(x)|^2 = \sum_k W_k = 1, \quad (35.21)$$

тобто

$$Sp\rho = 1,$$

як і повинно бути.

Запишемо тепер:<sup>2</sup>

$$(L\rho)_{xx'} = \sum_k W_k \bar{\psi}_k(x') (L\psi_k(x)). \quad (35.22)$$

<sup>1</sup> Формулу (35.18) легко одержати. Запишемо:  $L\psi(x) = \sum_{x'} L_{xx'} \psi(x')$ . Перехід до нового представлення виконується, як відомо, так:

$$\psi(x) = \sum_{n'} C_{n'} \varphi_{n'}(x), \quad C_{n'} = \sum_{x'} \bar{\varphi}_{n'}(x) \psi(x'),$$

$$L\psi(x) = \sum_{n'} C_{n'} L\varphi_{n'}(x), \quad L\varphi_{n'}(x) = \sum_n L_{nn'} \varphi_n(x),$$

отже,

$$L\psi(x) = \sum_{n'} C_{n'} \sum_n L_{nn'} \varphi_n(x) = \sum_{x'} \left\{ \sum_{nn'} \varphi_n(x) L_{nn'} \bar{\varphi}_{n'}(x') \right\} \psi(x').$$

З другого боку,

$$L\psi(x) = \sum_{x'} L_{xx'} \psi(x').$$

Порівнюючи ці вирази, одержуємо (35.18).

$${}^2 \rho\psi(x) = \sum_{x'} \left\{ \sum_k W_k \psi_k(x) \bar{\psi}_k(x') \right\} \psi(x'); \quad L\rho\psi(x) = \sum_{x'} \left\{ \sum_k W_k \bar{\psi}_k(x') (L\psi_k(x)) \right\} \psi(x').$$

а з другого боку,  $L\rho\psi(x) = \sum_{x'} (L\rho)_{xx'} \psi(x')$ .

З порівняння цих формул випливає (35.22).

Звідси

$$\sum_x (L\rho)_{xx} = \sum_k W_k \sum_x \bar{\psi}_k(x) L \psi_k(x) = \bar{L}, \quad (35.23)$$

і ми одержуємо, що

$$\bar{L} = Sp(LQ), \quad (35.24)$$

як і в загальному випадку (35.8а).

В частинному випадку чистого ансамблю

$$\rho = P_\psi, \quad (35.25)$$

$$\bar{L} = Sp(LQ) = \sum_x \bar{\psi}(x) L \psi(x),$$

тобто середні значення обчислюються за одною хвильовою функцією  $\psi$ , як і повинно бути для чистого ансамблю.

#### Зміна статистичного оператора з часом

Закон зміни з часом послідовності функцій  $\psi_k$ , які характеризують змішаний ансамбль, подається хвильовим рівнянням

$$ih \frac{\partial \psi_k(t, x)}{\partial t} = H \psi_k(t, x), \quad (35.26)$$

або, в матричному представленні,

$$ih \frac{\partial \psi_k(t, x)}{\partial t} = \sum_{x'} H_{xx'} \psi_k(t, x'). \quad (35.27)$$

Отже, для статистичного оператора матимемо

$$\rho(t) = \sum_k W_k P_{\psi_k(t, x)}, \quad (35.28)$$

або, в матричному представленні,

$$\rho(t, x, x') = \sum_k W_k \psi_k(t, x) \bar{\psi}_k(t, x'). \quad (35.29)$$

Диференціюючи по часу, одержимо

$$ih \frac{\partial \rho(t, x, x')}{\partial t} = \sum_k W_k ih \frac{\partial \psi_k(t, x)}{\partial t} \bar{\psi}_k(t, x') + \sum_k W_k \psi_k(t, x) ih \frac{\partial \bar{\psi}_k(t, x')}{\partial t}.$$

Використовуючи (35.27) та самоспряженість  $H$ :  $(\bar{H})_{x'x} = (H)_{xx}$  — можемо записати:

$$ih \frac{\partial \rho(t, x, x')}{\partial t} = \sum_{x'', k} H_{x, x''} W_k \psi_k(t, x'') \bar{\psi}_k(t, x') - \sum_{x'', k} W_k \psi_k(t, x) \bar{\psi}_k(t, x'') H_{x'' x}, \quad (36.30)$$

або, в операторній формі,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} (H\rho - \rho H) = -[H, \rho] = [\rho, H]. \quad (35.31)$$

Ряд одержаних нами результатів відповідає формальній аналогії з функцією розподілу системи частинок класичної статистичної механіки. Дійсно, для класичного статистичного ансамблю функція розподілу

$$\rho(q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N, t)$$

(де  $q_i$  — сукупність просторових координат  $i$ -ої частинки, а  $p_i$  означає сукупність складових імпульсу), нормована так, що

$$\rho(q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N, t) dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N = \rho d\Omega$$

дає імовірність стану системи, який лежить в елементі фазового простору  $d\Omega$ , задовольняє рівнянню

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\} = [\rho, H],$$

де  $H$  — функція Гамільтона.

Умова нормування, згадана вище, в класичній статистиці має вигляд

$$\int \rho d\Omega = 1$$

і є аналогом нашої формули

$$Sp \rho = 1.$$

Вираз для середнього значення динамічної змінної  $L(q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N)$  в класичній теорії

$$\bar{L} = \int L \rho d\Omega$$

аналогічний до нашої формули (35.24)<sup>1</sup>.

#### Стаціонарні розв'язки

Розглянемо ізольовану динамічну систему. Для такої системи оператори динамічних величин не залежать явно від часу. Коли для ансамблю таких систем має місце рівність

$$H\rho - \rho H = 0, \quad (35.32)$$

то  $\rho$  не змінюється з часом і середні значення всіх величин будуть сталими. У цьому разі ми одержуємо стаціонарні розв'язки рівняння (35.31). Оскільки оператори  $\rho$  та  $H$  комутують між собою, ми можемо формально розглядати  $\rho$  і  $H$  як динамічні змінні, що можуть бути виміряні одночасно і мають спільну систему власних функцій. Для стаціонарного розв'язку ми можемо записати:

$$\rho(x, x') = \sum_k W_k \psi_k(x) \bar{\psi}_k(x'), \quad (35.33)$$

<sup>1</sup> Більш глибоко про зв'язок оператора густини з класичною густиною імовірності див. Д. Блохинцев. Journ. of Phys. USSR 2, 71, 1940. Див. також Д. И. Блохинцев. Основы квантовой механики, loc. cit. або нове третє видання. Высшая школа, М., 1961.

де  $\psi_k(x)$  — власні функції оператора Гамільтона системи частинок

$$H\psi_k = E_k\psi_k.$$

При цьому сума по  $k$  у (35.33) ведеться лише по тих станах, які відповідають дозволеним симетрії функцій. Для систем Бозе сума береться лише по енергетичних рівнях, які відповідають симетричним власним функціям оператора Гамільтона  $\psi_k$ , а для Фермі-систем лише по рівнях, відповідних до антисиметричних розв'язків.

З точки зору квантової механіки, розподіл по рівнях  $W_k$  є довільним, але з основних припущень статистичної фізики класичних та квантових макроскопічних систем випливає, що  $W_k$  повинно бути «канонічним» розподілом:

$$W_k = C \exp(-E_k/\Theta), \quad (35.34)$$

$$\rho(x, x') = C \sum_k e^{-\frac{E_k}{\Theta}} \psi_k(x) \bar{\psi}_k(x'), \quad (35.35)$$

де  $C$  і  $\Theta$  — додатні сталі.

Якщо розглядати  $\rho$  як оператор, що діє лише в просторі функцій дозвільної симетрії, то (35.35) у операторній формі можна подати так<sup>1</sup>:

$$\rho = C \exp(-H/\Theta). \quad (35.36)$$

#### Статистичні оператори комплексів частинок.

Розгорнений запис  $x$ -представлення статистичного оператора для системи тотожних частинок має такий вигляд:

$$\rho(t, x_1, \dots, x_N; x'_1, \dots, x'_N) = \sum_k W_k \psi_k(t, x_1, \dots, x_N) \bar{\psi}_k(t, x'_1, \dots, x'_N). \quad (35.37)$$

Для систем Бозе одержуємо співвідношення

$$P\rho = \rho = \rho P, \quad (35.38)$$

де  $P$  — оператор перестановки частинок. Дійсно, підставимо у вираз (35.22)  $L = P$ , матимемо

$$(P\rho)_{xx'} = \sum_k W_k \bar{\psi}_k(x') (P\psi_k(x)) = \sum_k W_k \bar{\psi}_k(x') \psi_k(x) = (\rho)_{xx'}.$$

Для систем Фермі

$$(P\rho)_{xx'} = \sum_k (-1)^P W_k \bar{\psi}_k(x') \psi_k(x),$$

$${}^1 \rho\psi(x) = \sum_{x'} \rho(x, x') \psi(x'), \text{ з другого боку, } \rho(x, x') = \sum_k C \exp(-E_k/\Theta) \psi_k(x) \bar{\psi}_k(x').$$

Тому  $\rho\psi_k(x) = \sum_{x'} \sum_{k'} [C \exp(-E_k/\Theta) \psi_{k'}(x) \bar{\psi}_{k'}(x')] \psi_k(x')$ ; і через ортонормованість

$\psi_k$ :  $\sum_{x'} \bar{\psi}_{k'}(x') \psi_k(x') = \delta_{kk'}$  маємо  $\rho\psi_k(x) = C \exp(-E_k/\Theta) \psi_k(x)$ ; якщо  $\psi_k$  — власні функції  $H$  відповідної симетрії, то ми одержуємо (35.36).

і

$$P\rho = (-1)^P \rho = \rho P. \quad (35.39)$$

Через це в обох випадках

$$P\rho = \rho P,$$

або

$$P\rho P^{-1} = \rho. \quad (35.40)$$

Але  $x$ -представлення оператора  $P\rho P^{-1}$  ми одержуємо з  $x$ -представлення  $\rho$  одночасною дією  $P$  на  $(x_1, \dots, x_N)$  та  $(x'_1, \dots, x'_N)$ . Це легко бачити. Дійсно,

$$\begin{aligned} (P\rho P^{-1})\psi(x_1 \dots x_N) &= \sum_{x'} (P\rho)_{xx'} P^{-1}\psi(x'_1 \dots x'_N) = \\ &= \sum_{x', k} W_k \bar{\psi}_k(x') P\psi_k(x) P^{-1}\psi(x') = \sum_{x', k} W_k P^{-1}\bar{\psi}_k(x') P\psi_k(x) \psi(x') = \\ &= \sum_{x', k} W_k P\bar{\psi}_k(x') P\psi_k(x) \psi(x'), \end{aligned}$$

а з другого боку,

$$(P\rho P^{-1})\psi(x_1 \dots x_N) = \sum_{x'_1 \dots x'_N} (P\rho P^{-1})_{x_1 \dots x_N, x'_1 \dots x'_N} \psi(x'_1 \dots x'_N).$$

Порівнюючи праві частини, маємо

$$(P\rho P^{-1})_{x_1 \dots x_N, x'_1 \dots x'_N} = \sum_k W_k P\bar{\psi}_k(x'_1 \dots x'_N) P\psi_k(x_1 \dots x_N).$$

Отже, статистичний оператор симетричний відносно перестановки частинок, як і слід було чекати у зв'язку із згаданою вище аналогією з класичною функцією розподілу.

У зв'язку з тим, що задача інтегрування рівняння (35.31), яке описує еволюцію статистичного оператора системи в часі, є надзвичайно складною, можна ввести більш прості статистичні оператори, які належать не до всієї системи  $N$  частинок, а до комплексів, які містять одну, дві і т. д. частинок.

Якщо гамільтоніан системи має структуру

$$H = \sum_{i=1}^N H(i) + \sum_{i < k} \Phi(i, k),$$

то за допомогою унарного та бінарного операторів можна здобути необхідні результати.

Введемо послідовність операторів

$$R_1(1), R_2(1,2), \dots, R_s(1, \dots, s), \quad (35.41)$$

які діють на функції від змінних одної, двох, ...,  $s$ -частинок, відповідно<sup>1</sup>:

$$R_1(1) = Sp\rho, R_2(1,2) = Sp\rho, \dots, R_s(1, \dots, s) = Sp\rho, \quad (35.42)$$

або в  $x$ -представленні:

<sup>1</sup> Позначення  $Sp\rho$  означає, що шпур обчислюється по всіх змінних  $s+1$ -ої,  $s+2$ -ої ...  $N$ -ої частинок, при фіксованих змінних виділеної групи  $s$  частинок  $(1, 2 \dots s)$ .



$$R_1(t, x_1, x'_1) = \sum_{x_2 \dots x_N} \rho(t, x_1, x_2 \dots x_N, x'_1, x_2 \dots x_N) \dots \dots \dots (35.43)$$

$$R_s(t, x_1 \dots x_s, x'_1 \dots x'_s) = \sum_{x_{s+1} \dots x_N} \rho(t, x_1 \dots x_s, x_{s+1} \dots x_N, x'_1 \dots x'_s, x_{s+1} \dots x_N).$$

Середнє значення адитивної величини обчислюється за допомогою одного лише унарного оператора  $R_1$ , бінарної величини — за допомогою бінарного оператора  $R_2(1, 2)$  і т. д. Розглянемо величину

$$U = \sum_{i=1}^N A(i) \quad (35.44)$$

і обчислимо її середнє значення

$$\bar{U} = \sum_{i=1}^N Sp(A(i) \rho). \quad (35.45)$$

Завдяки симетрії  $\rho$  відносно перестановок, члени  $Sp(A(i) \rho)$  з різними  $i = 1, \dots, N$ , рівні між собою, отже

$$\begin{aligned} \bar{U} &= N Sp(A(1) \rho) = N Sp(A(1) \rho) = N Sp Sp(A(1) \rho) = \\ &= N Sp A(1) [Sp \rho], \end{aligned}$$

і, за означенням, маємо

$$\bar{U} = N Sp A(1) R_1(1) = N Sp A(1) R_1(1). \quad (35.46)$$

В аналогічний спосіб можна довести, що для  $s$ -кратної величини

$$\bar{U} = \frac{N(N-1) \dots (N-s+1)}{s!} Sp \{A(1 \dots s) R_s(1 \dots s)\}. \quad (35.47)$$

Для середнього значення енергії системи одержимо на підставі цього

$$\bar{H} = N Sp \{H(1) R_1(1)\} + \frac{N(N-2)}{2} Sp \{\Phi(1, 2) R_2(1, 2)\}. \quad (35.48)$$

Можна показати, що власні значення  $R_s$  додатні і оператори  $R_s$  володіють відповідними до властивостей  $\rho$  властивостями симетрії. Еволюція операторів  $R_s$  в часі описується рівнянням<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} ih \frac{\partial R_s}{\partial t} &= H_s R_s - R_s H_s + (N-s) Sp \left\{ \sum_{r=1}^s \Phi(r, s+1) R_{s+1} - \right. \\ &\quad \left. - R_{s+1} \sum_{r=1}^s \Phi(r, s+1) \right\}, \end{aligned} \quad (35.49)$$

де  $H_s$  — гамільтоніан комплексу з  $s$  частинок.

<sup>1</sup> Див. М. М. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, § 3.

За допомогою квантових дужок Пуассона останнє рівняння можна написати так:

$$\frac{\partial R_s}{\partial t} = [R_s, H] + (N-s) Sp \left[ R_{s+1}, \sum_{r=1}^s \Phi(r, s+1) \right]. \quad (35.50)$$

Знайдені рівняння є квантовими аналогами рівнянь Боголюбова—Борна—Гріна для класичних функцій розподілу комплексів частинок<sup>1</sup>. Коли, обмежуючись об'ємними властивостями, спрямувати граничну поверхню, що оточує об'єм  $V$ , на безмежність так, щоб  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  при  $v = V/N = \text{const}$ , та ввести нові оператори

$$F_s = V^s R_s, \quad (35.51)$$

для яких діагональні матричні елементи в координатному представленні будуть порядку одиниці<sup>2</sup>, то одержимо

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = [F_s, H_s] + \frac{1}{v} Sp \left[ F_{s+1}, \sum_{r=1}^s \Phi(r, s+1) \right] \quad (35.52)$$

при умовах нормування

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} Sp F_1 = 1, \dots, \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V^s} Sp F_s = 1 \quad (35.53)$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} Sp F_{s+1} = F_s.$$

Ці рівняння за зовнішньою формою повністю аналогічні рівнянням для кінетичних функцій розподілу класичної статистики:

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = [F_s; H_s] + \frac{1}{v} \int [F_{s+1}; \sum_{i=1}^s \Phi(q_i, q_{s+1})] dx_{s+1}, \quad (35.54)$$

де  $dx_{s+1} = dq_{s+1} dp_{s+1}$ ,  $q$  — сукупність просторових координат,  $p$  — сукупність складових імпульсу молекули<sup>3</sup>.

Для того, щоб мати змогу сформулювати граничну умову «послаблення кореляції», при якій розглядаються розв'язки цих рівнянь в класичній теорії:

$$F_s \rightarrow \prod_{i=1}^s F_1(i)$$

$$s = 1, 2, \dots \text{ при всіх } |q_i - q_j| \rightarrow \infty \text{ (} i, j \leq s \text{)}$$

запровадимо оператор симетризації  $\gamma_s$ , рівний

$$\gamma_s = \sum_P P \text{ для випадку Бозе,}$$

<sup>1</sup> Див. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.

<sup>2</sup> Наприклад, для системи одноатомних безспінових молекул при відсутності зовнішнього поля легко оцінити, що

$$R_s(t, q_1 \dots, q_s, q_1 \dots, q_s) \sim \frac{1}{V^s}.$$

<sup>3</sup> Див. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике.

$$\gamma_s = \sum_P (-1)^P P \text{ для випадку Фермі.} \quad (35.55)$$

За допомогою  $\gamma_s$  можна записати:

$$F_s = \gamma_s \varphi_s, \quad (35.56)$$

де оператор  $\varphi_s$  володіє лише класичною симетрією

$$P\varphi = \varphi P.$$

Легко перевірити, що

$$\gamma_{s+1} = \gamma_s \sum_{r=1}^{s+1} P_{r,s+1}, \quad (35.57)$$

де  $P_{ik}$  оператор транспозиції, та що

$$H_s \gamma_s = \gamma_s H_s, \quad \sum_{r=1}^s \Phi(r, s+1) \gamma_s = \gamma_s \sum_{r=1}^s \Phi(r, s+1). \quad (35.58)$$

Підстановка (35.56) в рівняння (35.52) приводить до таких рівнянь для операторів  $\varphi_s$ :

$$\frac{\partial \varphi_s}{\partial t} = [\varphi_s, H_s] + \frac{1}{\sigma} S_{p(s+1)} \left[ \sum_{r=1}^{s+1} P_{r,s+1} \varphi_{s+1}, \sum_{r=1}^s \Phi(r, s+1) \right]. \quad (35.59)$$

Для  $\varphi_s$  вже можна сформулювати умову послаблення кореляції:

$$\varphi_s(1 \dots s) \rightarrow \prod_{i=1}^s F_1(r_i), \quad |q_i - q_j| \rightarrow \infty, \quad (i, j) \leq s, \quad (35.60)$$

$$F_1(r) \equiv \varphi_1(r),$$

де  $q_i$  — сукупність просторових координат частинки<sup>1</sup>.

Практично особливо важливі статистичні оператори нижчих комплексів  $R_1$  та  $R_2$ . Структура рівнянь є такою ж самою, як і у класичній проблемі функцій розподілу комплексів частинок, тобто ми маємо безмежний ланцюг рівнянь, бо в рівняння для  $R_1$  входить  $R_2$ , в рівняння для  $R_2$  входить  $R_3$  і т. д. У зв'язку з цим у квантовій теорії можливий такий самий підхід, як і в класичній: побудова розв'язків у вигляді рядів за степенями малого параметра, коли малий параметр характеризує в певному сенсі вплив інших частинок на даний комплекс, або розроблення різного типу апроксимацій, які дозволяють оператори вищих комплексів виразити через оператори нижчих і тим самим «замкнути» систему рівнянь.

В класичній статистичній фізиці такі методи досить детально розроблені для різних систем з різним характером взаємодії частинок<sup>2</sup>. В сучасній теорії квантованих полів відповідний узагальнюючий апа-

рат розвинений в термінах так званих квантових функцій Гріна<sup>1</sup>. Цей апарат зараз глибоко проникає в квантову статистичну фізику, обумовлюючи розвиток дуже прогресивного напрямку теорії<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> I. Schwinger, Proc. Nat. Acad. Sci. 37, 452, 444 (1951), (див. переклад у збірнику «Проблеми сучасної фізики», № 6, 1958).

Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, ГИИТЛ, М., 1957, гл. II, § 14

<sup>2</sup> Д. Н. Зубарев, У. Ф. Н. 71, в. I, 1960.

В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов. Метод функций Грина в статистической механике, Физматгиз, М., 1961.

<sup>1</sup> Наведена форма рівнянь для операторів  $\varphi_s$  була нам подана С. В. Тябликовим.

<sup>2</sup> Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, А. Е. Глауберман, Современное состояние и некоторые проблемы молекулярной теории растворов электролитов, Термодинамика и строение растворов, М. АН СССР, 1959, § 5, 6.

## Розділ XI

### БАГАТОЕЛЕКТРОННІ АТОМИ

#### § 36. Систематика атомних спектрів

Розглянемо передусім так звану теорему додавання моментів. Нехай ми маємо систему, яка складається з двох невзаємодіючих частин, для кожної з яких має місце збереження моменту кількості руху. Тоді момент кількості руху системи в цілому  $\vec{M}$  можна розглядати як суму моментів  $\vec{M}_1$  та  $\vec{M}_2$  двох її частин. Позначимо через  $L_1, L_2$  та  $m_1, m_2$  квантові числа для власних значень  $M_1^2, M_2^2$  та  $M_{1z}, M_{2z}$  відповідно, для власних значень повного моменту і його  $z$ -компонент введемо позначення  $L$  та  $m$ .

Для  $z$ -компонент моменту закон додавання є очевидним:

$$M_z = M_{1z} + M_{2z}, \quad (36.1)$$

$$m = m_1 + m_2,$$

чим ми вже користувалися раніше. Для того щоб встановити «правило додавання» для квадратів моментів, розглянемо такі міркування.

Якщо обрати повний набір величин, у який входять  $M_1^2, M_2^2, M_{1z}, M_{2z}$ , то стани будуть визначатися числами  $L_1, L_2, m_1, m_2$ , причому при заданих  $L_1$  та  $L_2$  квантові числа  $m_1$  та  $m_2$  можуть набувати відповідно  $(2L_1 + 1)$  та  $(2L_2 + 1)$  різних значень. Хвильові функції в такому разі будемо позначати  $\psi_{L_1, L_2, m_1, m_2}$ . З таким же успіхом можна обрати набір, у який входять величини  $M_1^2, M_2^2, M^2, M_z$ , причому стани будуть характеризуватися числами  $L_1, L_2, L, m$ , а функції в цьому разі будуть позначені так:  $\psi_{L_1, L_2, L, m}$ . Загальна кількість різних станів при заданих  $L_1$  та  $L_2$  не може змінитися при цьому новому виборі і дорівнює, як і при першому виборі,  $(2L_1 + 1)(2L_2 + 1)$ . Ця сукупність станів тепер повинна визначатися всіма можливими значеннями  $L$  та  $m$ . Кожному значенню  $L$  відповідає  $2L + 1$  різних значень  $m$  ( $-L, \dots, L$ ). Найбільше значення  $m$  в стані  $\psi_{L_1, L_2, m, m_2}$  (при заданих  $L_1$  та  $L_2$ ) є  $m = L_1 + L_2$ , відповідне до  $m_1 = L_1, m_2 = L_2$ ; звідси випливає, що і в стані  $\psi_{L_1, L_2, L, m}$  найбільше  $m$ , а значить і найбільше  $L$  дорівнює  $L_1 + L_2$ .

Маємо далі два стани  $\psi_{L_1, L_2, m, m_2}$  з  $m = L_1 + L_2 - 1$  відповідно до двох можливостей:  $m_1 = L_1, m_2 = L_2 - 1$  або  $m_1 = L_1 - 1, m_2 = L_2$ . Тому повинні бути два стани з  $m = L_1 + L_2 - 1$  і при виборі  $\psi_{L_1, L_2, L, m}$ . А саме: стан з  $L = L_1 + L_2$  та  $m = L - 1$  і другий стан з  $L = L_1 + L_2 - 1$  та  $m = L$ . Отже, маємо такі можливі значення  $L$  при заданих  $L_1$  та  $L_2$ :

$$L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \dots$$

Продовжуючи міркування, ми дійдемо до висновку, що при заданих  $L_1$

та  $L_2$  число  $L$  може приймати  $2L_2 + 1$  (коли  $L_2 \leq L_1$ ) або  $2L_1 + 1$  (коли  $L_1 \leq L_2$ ) значень:

$$L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, L_1 + L_2 - 2, \dots, |L_1 - L_2|. \quad (36.2)$$

Одержане правило додавання можна наочно описати на векторній моделі. Якщо ввести два вектори  $\vec{L}_1$  та  $\vec{L}_2$ , то значення  $L$  відповідатимуть цілочисельним значенням довжини вектора  $\vec{L}$ , який є векторною сумою  $\vec{L}_1$  та  $\vec{L}_2$ ; максимальне значення  $L = L_1 + L_2$  відповідає в цій моделі паралельності векторів  $\vec{L}_1$  та  $\vec{L}_2$ , а мінімальне  $L = |L_1 - L_2|$ , — антипаралельності.

Послідовне застосування одержаного «правила додавання» необхідне число разів дозволяє «додавати» довільну кількість моментів<sup>1</sup>.

#### Рессел-Саундерсівський зв'язок

Розглянемо тепер багатоелектронний атом і будемо розуміти під  $\vec{M}_1$  та  $\vec{M}_2$  оператори  $\vec{M}_L$  та  $\vec{M}_S$ , тобто повний орбітальний момент системи електронів та її повний спіновий момент. Застосування нашого правила додавання можливе лише тоді, коли  $\vec{M}_L$  та  $\vec{M}_S$ , зокрема, є інтегралами руху. При повному записі гамільтоніана з урахуванням релятивістських ефектів (спін-орбітальна взаємодія і т. д.) оператори  $\vec{M}_L$  та  $\vec{M}_S$ , зокрема, не комутують з оператором  $H$ . Інтегралом руху є лише повний момент кількості руху системи  $\vec{M}$

$$\vec{M} = \vec{M}_L + \vec{M}_S, \quad (36.3)$$

і стани характеризуються значеннями повного моменту  $J$ . Але коли спінові взаємодії розглядати як малі збурення і в нульовому наближенні нехтувати частиною гамільтоніана, яка описує релятивістські ефекти, то в цьому наближенні можна  $\vec{M}_L$  та  $\vec{M}_S$  вважати інтегралами руху (вони комутують з незбуреним гамільтоніаном) і характеризувати стан також значеннями  $L$  та  $S$ , де  $L$  квантує сумарний орбітальний, а  $S$  — спіновий моменти атома.

В першому наближенні теорії збурень рівні визначатимуться за загальними правилами теорії збурень, а відповідні власні функції в нульовому наближенні будуть лінійними комбінаціями хвильових функцій вихідного виродженого рівня з даними  $L$  та  $S$ . Отже, в цьому наближенні можна також вважати, що абсолютні значення орбітального моменту та повного спіну зберігаються. В цьому разі у згоді з (36.2) ми маємо

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|, \quad (36.4)$$

тобто,  $(2S + 1)$  різних значень  $J$  (коли  $S \leq L$ ) при заданих  $L$  та  $S$ .

Врахування релятивістських поправок як збурення приводить до того, що вироджений рівень із заданими  $L$  та  $S$  розщеплюється на ряд близьких рівнів, що відрізняються значеннями  $J$ . Ми прослідкували ці закономірності раніше на прикладі одноелектронної системи (один електрон у центральному симетричному полі). Внаслідок цього розщеплення ми одержуємо мультиплетну структуру рівнів атома.

Отже, тонка структура — мультиплетність рівня в прийнятому на-

<sup>1</sup> Частинний випадок цієї теореми ми одержали у § 28. Див. формули (28.31) і (28.32).

ближенні — визначається числом  $2S + 1$ , коли  $S \leq L$ , або  $2L + 1$ , коли  $S > L$ . Ясно, що так само, як і для одноелектронної системи, кожний з рівнів тонкої структури залишається ще виродженим по напрямку вектора повного моменту атома  $\vec{M}$  з кратністю  $2J + 1$ . Легко перевірити, що

$$\sum_{J=L+S}^{L-S} (2J + 1) = (2L + 1)(2S + 1),$$

як і повинно бути, бо виродження рівня у незбуреній задачі відповідало виродженню по можливих  $2L + 1$  напрямках орбітального та  $2S + 1$  спінового моментів в просторі. Система  $(2S + 1)(2L + 1)$  станів, які відповідають певній конфігурації (див. далі) з даними  $L$  та  $S$ , називається термом.

Спектроскопічні позначення атомних рівнів у випадку багатоелектронних атомів подібні до розглянутих раніше в проблемі одного електрона в центральному полі. Лише, оскільки ми маємо справу з сумарними моментами  $\vec{M}_L$  і т. д., вживаються великі літери, а саме:

$$L = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \dots$$

$$S \quad P \quad D \quad F \quad G \quad H \quad J \dots \quad (36.5)$$

Коло відповідної літери, що символізує значення  $L$ , зліва нагорі пишуть число  $2S + 1$ , яке вказує мультиплетність терма в тому випадку, коли  $S \leq L$ . З правого боку пишуть значення повного моменту атома  $J$ . Наприклад,  $^2P_{3/2}$  означає рівень з  $L = 1$ ,  $S = 1/2$ ,  $J = 3/2$ .

Використане нами наближення полягає в умові, щоб інтервали тонкої структури були малими у порівнянні з різницями рівнів з різними  $L$  та  $S$ . Таке наближення практично поправне для легких атомів і носить назву рессел-саундерсівського типу зв'язку, або «LS»-зв'язку. Отже, будь-яку схему станів, в якій  $M_L^2$  та  $M_S^2$  діагональні, ми будемо називати «LS»-зв'язком. На мові векторної моделі в схемі «LS»-зв'язку орбітальні моменти кількості руху окремих електронів вважаються зв'язаними один з одним так, що вони дають результуючий орбітальний момент атома  $\vec{M}_L$ ; відповідно вважаються зв'язаними і спіни окремих електронів, які складаються у повний спін атома.

В поправочних членах, які трактуються як збурення, ми в більшості випадків можемо нехтувати релятивістською зміною маси зі швидкістю, і розглядати лише спін-орбітальну взаємодію. Взаємодія спін-спін (між спінами електронів) має той самий порядок (другий) відносно  $\frac{v}{c}$ , але

для тяжких атомів спін-орбітальна взаємодія далеко більша за взаємодію спін-спін. Більш тонкий аналіз спінових взаємодій необхідний лише в окремих випадках (таким випадком є, наприклад, триплетні терми гелію)<sup>1</sup>.

Отже, для багатоелектронного атома з зарядом ядра, рівним  $Ze$ , наближений гамільтоніан може бути поданий у формі

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2m} p_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \xi(r_i) \vec{M}_{Li} \vec{M}_{Si} + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right), \quad (36.6)$$

де оператор

<sup>1</sup> Див. Кондон і Шортлі, loc. cit., гл. VI, § 7, Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, § 67.

$$\sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{M}_{Li} \vec{M}_{Si}$$

враховує спін-орбітальну взаємодію (див. § 29).

У випадку «LS»-зв'язку електростатичні взаємодії великі у порівнянні зі спін-орбітальною взаємодією, але зі збільшенням атомного номера релятивістські взаємодії в атомі зростають. В зв'язку з цим можливим є другий крайній випадок, коли електростатична взаємодія мала порівнюючи з спін-орбітальною. В цьому випадку не можна розглядати окремо повний орбітальний та повний спіновий моменти, окремі електрони характеризуються своїми повними моментами  $\vec{M}_i$ , які об'єднуються у повний момент атома  $\vec{M}$ . Слабка електростатична взаємодія відіграє тепер роль збурення, яке обумовлює розщеплення рівнів. Схема побудови рівнів в цьому разі носить назву «jj» схеми зв'язку.

Практично важливий не цей випадок (хоч є тяжкі атоми, близькі до схеми «jj»), а випадок проміжного зв'язку<sup>1</sup>.

#### Наближення центрального поля

Будемо далі мати на увазі лише рессел-саундерсівський зв'язок. Його кількісна непридатність для тяжких атомів не заперечує можливості якісного використання для класифікації нижчих станів і в цьому випадку.

Багатоелектронний атом є складною системою взаємодіючих електронів, які рухаються в полі ядра. За загальною теорією, ми можемо говорити лише про стан системи в цілому і писати хвильову функцію системи як функцію  $4N$  змінних. Такий строгий підхід практично здійснити не вдається. Присутність членів взаємодії між електронами в гамільтоніані (36.6) не дозволяє виконати розділення змінних. Нехтувати цими членами в початковому наближенні, щоб тлумачити їх як збурення, взагалі кажучи, не можна, бо хоч для великих  $Z$  кожний з них малий у порівнянні з членом  $Ze^2/r_i$ , але їх так багато, що в загальному повна енергія взаємодії електронів між собою не є малою, порівнюючи з повною енергією взаємодії електронів з ядром.

Виявляється, однак, що можна з добрим наближенням увести в розгляд індивідуальні стани кожного електрона зокрема як стаціонарні стани для електрона в деякому ефективному центральносиметричному полі, створеному ядром та всіма іншими електронами.

Найпростіший підхід спирається на ідею екранування, за якою можна врахувати більшість членів електронної взаємодії в наближеному розв'язку, який є вихідним для дальшого застосування теорії збурень.

Члени взаємного відштовхування всі додатні, і їх присутність зменшує вплив від'ємних членів притягання до ядра. Наприклад, коли  $r_i$  велике, порівнюючи зі всіма іншими  $r_j$ , то  $r_{ij} \sim r_i$  та  $e^2/r_{ij} \sim e^2/r_i$ . Оскільки різних значень  $j \in N - 1$ , то на великих віддаленнях електрон рухається в полі, яке наближено має такий вигляд:

$$U(r) \sim - \frac{(Z - N + 1)e^2}{r}, \quad (36.7)$$

тобто  $(N - 1)$  електронів екранують заряд ядра.

Коли розподіл інших електронів має сферичну симетрію, то ми можемо розглянути потенціал у середині сферичного шару з радіусом  $r_0$

<sup>1</sup> Див. Кондон і Шортлі, loc. cit., гл. XI.

та повним зарядом —  $Q$  як область, у якій рухається розглядуваний електрон (коли  $r_i$  не є великим). З теорії потенціалу маємо, що потенціал цього шару всередині його є сталим і дорівнює —  $Q/a$ . Отже, при малих  $r_i$  потенціальна енергія електрона має такий характер:

$$U(r) \sim -\frac{Ze^2}{r} + \text{const.} \quad (36.8)$$

Саме таку асимптотику для  $U(r)$  ми розглядали в теорії руху електрона в центральному некулонівському полі (§ 13).

Сформульоване наближення є цілком достатнім для теорії спектрів атомів, подібних до атомів лужних металів в основному стані, у якому є один електрон зовні стабільної системи оболонок внутрішніх електронів. Для таких атомів всі стани, крім дуже сильно збуджених, можна трактувати лише в зв'язку з валентним електроном. Ми обмежимося розвинутою раніше теорією для валентного електрона в центральному полі<sup>1</sup>.

Методи обчислення ефективного поля  $U(r)$ , необхідного для розгляду атомів іншого типу, ми розглянемо далі. На підставі наближення центрального поля ми можемо розглядати як гамільтоніан незбуреної задачі оператор

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + U(r_i) \right), \quad (36.9)$$

а як збурення різницю  $H - H_0$ :

$$H - H_0 = \sum_{i=1}^N \left[ \xi(r_i) \vec{M}_{Li} \vec{M}_{Si} - \frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (36.10)$$

де  $U(r)$  — ефективне центральне поле.

Незбурена задача є задачею про рух  $N$  «незалежних» електронів у ефективному полі  $U(r)$ ; отже, стани окремих електронів характеризуються точно так, як у розібраній раніше проблемі руху одного електрона в центральному полі, квантовими числами  $n, l, m$ , а енергії — числами  $n, l$ .

Повний опис стану атома тепер буде полягати у поданні значень повних моментів  $L, S, J$  та характеристиці станів окремих електронів. Наприклад, запис

$$1s2p^3P_0$$

характеризує стан атома He, у якому  $L=1, S=1, J=0$ , а електрони перебувають у станах  $1s$  і  $2p$ , відповідно. Якщо декілька електронів перебувають у станах з однаковими  $l$  та  $n$ , то на це вказують введенням показника степеня. Розподіл електронів в атомі по станах з різними  $l, n$  називають електронною конфігурацією. Наприклад, електронна конфігурація атома натрію в основному стані записується так:

$$1s^22s^22p^63s.$$

При фіксованих  $l, n \in 2(2l+1)$  різних станів, відповідно до можливих значень  $m$  та  $s_z$ . Всі такі стани зветься еквівалентними, а електрони в еквівалентних станах входять в одну оболонку. При заповненні всіх станів з даними  $l, n$  утворюється замкнена оболонка.

<sup>1</sup> Детальний розгляд можна знайти в цитованій багато разів книзі Кондона та Шортлі, гл. VI, § 10.

Зі спектроскопічних даних про енергії оболонок можна з'ясувати послідовність зростання енергії оболонок, яка має вигляд

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, (4s, 3d), 4p, (5s, 4d), 5p, (6s, 4f, 5d), \dots$$

В дужках позначені оболонки, енергії яких є дуже близькими. Тут проявляється відміна випадку руху електрона в некулонівському центральному полі від проблеми водневого атома. В останньому енергія залежить лише від головного квантового числа  $n$ , у той час коли для некулонівського центрального поля енергія залежить і від  $n$  і від  $l$ . Збільшення  $n$  та зменшення  $l$  ведуть до протилежних наслідків. Знаючи послідовність енергії оболонок, можна визначити електронні конфігурації багатьох атомів в основному стані. До цього питання ми ще повернемося при обговоренні періодичної системи елементів.

Можливі для атома при деякій електронній конфігурації терми треба визначати по-різному, залежно від того, чи маємо ми справу з нееквівалентними чи з еквівалентними електронами. У першому випадку можливі значення  $L$  та  $S$  визначаються просто за правилом додавання моментів, а для еквівалентних електронів треба додатково врахувати обмеження, зв'язане з принципом Паулі.

Розглянемо, наприклад, три еквівалентні  $p$ -електрони ( $l=1$ ). В цьому разі  $m$  може бути рівним 1; 0; —1; отже, можливі шість станів з різними  $m$  та  $m_s$ :

$m$	1	0	-1	1	0	-1
$m_s$	1/2	1/2	1/2	-1/2	-1/2	-1/2

За принципом Паулі електрони можна розподіляти лише по одному в певному з розглянутих станів. Можливі атомні стани одержуються зі значеннями  $M_{Lz} = \sum m$  та  $M_{Sz} = \sum m_s$  (вказемо лише додатні значення  $M_{Lz}$  та  $M_{Sz}$ ):  $(2, 1/2)$ , два стани з  $(1, 1/2)$ ,  $(0, 3/2)$  та три стани з  $(0, 1/2)$ . Найявність пари значень  $(2, 1/2)$  говорить про існування терма  ${}^2D$ , до якого треба віднести ще один стан  $(1, 1/2)$  та один стан  $(0, 1/2)$ . Те, що залишається ще один стан  $(1, 1/2)$ , вказує на наявність терма  ${}^2P$ , до якого треба віднести ще один стан  $(0, 1/2)$ . Два стани, що лишилися:  $(0, 3/2)$  та  $(0, 1/2)$ , відповідають терму  ${}^4S$ . Отже, для конфігурації з трьох еквівалентних  $p$ -електронів можливі лише терми  ${}^2P, {}^2D, {}^4S$ .

Специфічна тонка структура спектрів водню була обговорена раніше, і нам залишається зробити ще зауваження з приводу так званої надтонкої структури спектрів. Ми досі не враховували того факту, що ядро атома володіє спіном ( $i$ ). Взаємодія спіну ядра з орбітальним рухом електронів слабка і приводить до відповідного малого розщеплення рівнів, що й відповідає надтонкій структурі. Рівень з даним  $J$  розщеплюється на ряд рівнів, які відрізняються значеннями повного моменту атома (враховуючи ядро). Значення повного моменту  $F$  є такі:

$$F = J + i, \dots, |J - i| \quad (36.11)$$

у повній аналогії до відповідних формул мультиплетної структури.

#### Парність станів і правила відбору

Строго кажучи, інтегралом руху для атома є повний момент атома і лише в певному наближенні можна вводити квантові числа для орбітального і спінового моментів. Але є ще одна характеристика стану, яка є точним інтегралом руху — так звана парність стану.

Узагальнимо на випадок багатоелектронної системи міркування, наведені в кінці § 13. Запровадимо оператор парності  $P_r$ :

$$P_r f(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t) = f(-x_1, -y_1, -z_1, \dots, -x_N, -y_N, -z_N, t), \quad (36.12)$$

який є оператором відбиття всіх просторових координат всіх частинок відносно початку. Якщо гамільтоніан системи є інваріантним відносно перетворення просторової інверсії всіх координат всіх частинок, то він комутує з  $P_r$ :

$$HP_r = P_r H. \quad (36.13)$$

Гамільтоніан вільного атома залежить від  $r_i^2, (\vec{r}_i, \vec{r}_j), \vec{p}_i$  та від  $\vec{M}_L$  і  $\vec{M}_s$ , і його інваріантність відносно інверсії всіх  $\vec{r}_i$  очевидна<sup>1</sup>.

Таким чином, функції стаціонарних станів можна розглядати як власні функції оператора  $P_r$ , який, внаслідок (36.13), є інтегралом руху. З визначення  $P_r$  випливає, що  $P_r^2$  є тотожним оператором і власні значення оператора  $P_r$  дорівнюють  $\pm 1$ . Власні функції оператора енергії, які є одночасно власними функціями оператора  $P_r$  для його власного значення, рівного  $+1$ , звуться парними, а відповідні до  $-1$  — непарними. Функції стаціонарних станів володіють певною парністю, яка не змінюється з часом.

Власні функції нульового наближення для методу центрального поля теж є власними функціями оператора інверсії  $P_r$ . Функція нульового наближення дорівнює

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \psi_{n_1}(q_1) \dots \psi_{n_N}(q_N), \quad (36.14)$$

де  $n$  означає сукупність квантових чисел  $(n, l, m, m_s)$ . Кожна індивідуальна функція  $\psi_n(q)$  є добутком координатної функції  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  на спінову. Коли ж оператор  $P_r$  діє на функцію типу (36.14), то, згідно з результатами, одержаними в кінці § 13, власна функція помножується на  $(-1)^{\sum l}$ . Отже, стан є парним, коли  $\sum l$  — число парне, і стан є непарним, коли  $\sum l$  — непарне число. З напівкласичної теорії вбирання і випромінювання світла легко здобувається результат, який узагальнює теорію, розвинену для одноелектронних систем. Так, дипольне випромінювання визначається матричним елементом повного дипольного моменту атома  $\sum e_i \vec{r}_i$ . Оператор дипольного моменту  $\sum e_i \vec{r}_i$  є непарним відносно інверсії всіх координат всіх частинок, і його матричні елементи можуть бути відмінними від нуля лише тоді, коли парності початкового і кінцевого стану є протилежними. Ця умова є загальним правилом відбору, відомим під назвою правила Лапорта<sup>2</sup>. Якщо працювати з функціями нульового наближення (36.14), то легко бачити, що (в наближенні «незалежних» електронів, які рухаються в ефективному центральному полі) з ортогональності індивідуальних функцій випливає, що при переході може змінюватись лише стан одної з частинок і правила відбору для квантових чисел збігаються із знайденими нами раніше для одноелектронної проблеми.

Якщо взаємодію між електронами враховувати точніше, то правила відбору повинні будуватись на загальних теоремах теорії системи

<sup>1</sup> В нерелятивістському розгляді всі гамільтоніани є інваріантними відносно інверсії всіх просторових координат всіх частинок.

<sup>2</sup> O. Laporte, Zs. f. Phys., 23, 135 (1924), Hand. d. Astrophys., Berlin, розд. VI, 684 (1930).

частинок, а саме: на законах збереження повного моменту кількості руху і парності стану.

Послідовний розгляд на основі квантової електродинаміки системи, яка складається з випромінювання та атома, приводить в цьому разі до правила відбору, згідно з яким квантове число повного моменту кількості руху атома може або змінитись на одиницю або залишитись без зміни<sup>1</sup>.

## § 37. Теорія атома гелію

Розглянемо в прийнятому наближенні центрального поля теорію найпростішого багатоелектронного атома — атома гелію. Будемо, як і раніше в проблемі атома водню, вважати ядро нерухомим. Вплив руху ядра ми врахуємо далі, зразу для загального випадку  $n$ -електронного атома.

Позначимо радіуси-вектори першого та другого електронів відносно нерухомого ядра через  $\vec{r}_1(x_1, y_1, z_1)$  та  $\vec{r}_2(x_2, y_2, z_2)$ , а їх спіни відповідно  $\vec{s}_1$  та  $\vec{s}_2$ . У загальній нерелятивістській теорії гамільтоніан для гелію можна записати так:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} + W(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2, -i\hbar \vec{\nabla}_1, -i\hbar \vec{\nabla}_2), \quad (37.1)$$

де  $W$  описує спінові взаємодії та релятивістську зміну маси. Для легких атомів цим членом можна спочатку нехтувати, маючи на увазі, що він обумовлює мультиплетну структуру термів. В цьому наближенні просторові та спінові змінні в рівнянні на власні функції оператора енергії розділяються, і розв'язок можна записати як добуток координатної частини на спінову:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s_{1z}, s_{2z}) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) S(s_{1z}, s_{2z}). \quad (37.2)$$

Для наближеного розв'язку (37.2), який відповідає гамільтоніану лише з електростатичними взаємодіями:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (37.3)$$

повинна виконуватись загальна вимога антисиметрії функції системи електронів. У зв'язку з цим можливі два класи станів:

$$\psi_1 = \Phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) S_a(s_{1z}, s_{2z}), \quad (37.4)$$

$$\psi_2 = \Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) S_s(s_{1z}, s_{2z}), \quad (37.5)$$

де функції з індексом «s» є симетричними відносно своїх змінних, а функції з індексом «a» є антисиметричними.

Розглянемо спочатку побудову відповідних спінових функцій. Оскільки спінові взаємодії не входять у гамільтоніан (37.3), спінові змінні теж розділяються так, що

$$S(s_{1z}, s_{2z}) = S_{a_1}(s_{1z}) S_{a_2}(s_{2z}). \quad (37.6)$$

<sup>1</sup> Виняток становить випадок, коли в кінцевому та початковому станах це число дорівнює нулю. Між такими станами радіаційні переходи взагалі неможливі в першому наближенні теорії збурень.

Зі всіх можливих добуток (37.6) ми маємо утворити спінові функції певної симетрії. Добутки

$$S_s^{(+)} = S_{1/2}(s_{1z}) S_{1/2}(s_{2z}), \quad S_s^{(-)} = S_{-1/2}(s_{1z}) S_{-1/2}(s_{2z}) \quad (37.7)$$

є симетричними відносно обох електронів і відповідають обом спінам, паралельним до осі  $z$  ( $S_s^{(+)}$ ) або антипаралельним до неї ( $S_s^{(-)}$ ). Два інші можливі добутки:

$$S^{(+ -)} = S_{1/2}(s_{1z}) S_{-1/2}(s_{2z}), \quad S^{(- +)} = S_{-1/2}(s_{1z}) S_{1/2}(s_{2z}) \quad (37.8)$$

не володіють певними властивостями симетрії. Але з цих двох функцій, які відповідають двом спінам: одному спіну, паралельному осі  $z$ , а другому — антипаралельному, завдяки виродженню по спінах можна утворити лінійні комбінації, які володітимуть певною симетрією, а саме:

$$S_s^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_{1/2}(s_{1z}) S_{-1/2}(s_{2z}) + S_{-1/2}(s_{1z}) S_{1/2}(s_{2z})) = \frac{1}{\sqrt{2}} (S^{(+ -)} + S^{(- +)}), \quad (37.9)$$

$$S_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_{1/2}(s_{1z}) S_{-1/2}(s_{2z}) - S_{-1/2}(s_{1z}) S_{1/2}(s_{2z})) = \frac{1}{\sqrt{2}} (S^{(+ -)} - S^{(- +)}). \quad (37.10)$$

Перша лінійна комбінація ( $S_s^{(0)}$ ) є симетричною, а друга ( $S_a$ ) — антисиметричною. Множник  $1/\sqrt{2}$  запроваджений для нормування. Легко перевірити, що

$$\sum_{s_{1z}=-1/2}^{1/2} \sum_{s_{2z}=-1/2}^{1/2} S_s^{(0)2} = 1, \quad \sum_{s_{1z}=-1/2}^{1/2} \sum_{s_{2z}=-1/2}^{1/2} S_a^2 = 1 \quad (37.11)$$

та що  $S_s^{(0)}$  і  $S_a$  ортогональні одна до другої та до  $S_s^{(+)}$  і  $S_s^{(-)}$ . В такий спосіб ми одержали одну антисиметричну функцію  $S_a$  та три симетричні:  $S_s^{(+)}$ ,  $S_s^{(0)}$ ,  $S_s^{(-)}$ .

Проекція результуючого спінового моменту на вісь  $z$  для симетричних спінових станів дорівнює

$$S_z = s_{1z} + s_{2z} = \begin{cases} 1 (S_s^{(+)}) \\ 0 (S_s^{(0)}) \\ -1 (S_s^{(-)}) \end{cases} \quad (37.12)$$

Отже, квантове число  $S$ , яке характеризує величину результуючого спіну в стані з симетричною спіноюю функцією, або, інакше кажучи, в кожному з трьох можливих станів з антисиметричною координатною функцією  $\Phi_a$ , дорівнює одиниці. Будемо називати ці стани ортостанами і зауважимо, що коли тепер врахувати спін-орбітальну взаємодію, то  $\vec{S}$  може мати три орієнтації відносно орбітального моменту, завдяки чому кожний нерелятивістський рівень ортогелію з квантовим числом  $L$  розщеплюється на триплет з внутрішніми квантовими числами  $J = L + 1, L, L - 1$ .

Єдиний стан з антисиметричною спіноюю функцією  $S_a$ , або, інакше кажучи, з симетричною координатною функцією  $\Phi_s$  будемо називати паростаном. У цьому стані  $S_z = 0$ , а значить, і величина повного спіну  $S$  дорівнює нулеві. У зв'язку з цим врахування спін-орбіталь-

ної взаємодії не приводить до розщеплення рівня. Рівні парагелію залишаються простими — сингулетні рівні.

Для одержаних двох класів станів з різною мультиплетністю ми маємо важливе правило. Схема термів гелію та іонів з двома електронами складається з двох систем термів — триплетної (ортогелій) та сингулетної (парагелій), які оптично не комбінують одна з одною (інтеркомбінаційна заборона). Це означає, що оскільки ми нехтуємо слабкими спіновими взаємодіями, переходи між цими станами є неможливими. Дійсно, при врахуванні лише електростатичних взаємодій та відповідних зовнішніх полів, які не взаємодіють зі спіновим магнітним моментом, гамільтоніан системи є симетричним відносно просторових координат електронів

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = H(\vec{r}_2, \vec{r}_1), \quad (37.13)$$

і хвильове рівняння

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$$

приводить нас до висновку, що, коли  $\psi$  в деякий момент часу є симетричною відносно просторових координат електронів, то вона буде симетричною і в наступний близький момент часу.

У випадку взаємодії зі світлом ми маємо, що імовірність переходу в дипольному випромінюванні з рівня парагелію з функцією  $\Phi_s$   $S_a$  на рівень ортогелію з власною функцією  $\Phi_a$   $S_s$  визначається виразами типу

$$\sum_{s_1, s_2} \bar{S}_s S_a \int \bar{\Phi}_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (x_1 + x_2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (37.14)$$

При перестановці змінних інтегрування  $\Phi_s$  та оператор сумарного дипольного моменту не змінюються, а  $\Phi_a$  змінює знак. З другого боку, зміна позначень змінних інтегрування в інтегралі не може привести до зміни інтеграла, якщо інтегрування по обох змінних йде по тій самій області. Таким чином, інтеграл у (37.14) повинен дорівнювати нулеві. Незалежно від цього вираз (37.14) обертається в нуль через ортогональність  $S_s$  та  $S_a$ .

При врахуванні взаємодії магнітного поля світлової хвилі зі спіном електрона ми одержали б відмінну від нуля імовірність переходу між станами гелію різної мультиплетності, але ця імовірність, як легко оцінити, є дуже малою у порівнянні з імовірністю переходів під впливом електричного поля хвилі.

Таким чином, інтеркомбінаційна заборона не є абсолютною, але практично зі спектроскопічної точки зору суворою. Взагалі, всякі правила відбору, як ми вже зазначали раніше, мають зміст лише відносно збурень певного типу та певного наближення теорії збурень. Лише деякі правила мають більш універсальний характер. Так, при взаємодії зі світлом інтеркомбінаційна заборона є суворою, але, наприклад, при бомбардуванні атомів гелію електронами імовірність переходу з парадостану не є малою.

Ми можемо із загальних міркувань вирішити питання про те, який стан гелію є основним — орто- чи пара. Насамперед зауважимо, що сформульована раніше теорема варіаційного числення про те, що розв'язок рівняння Шредінгера, який відповідає мінімальному власному значенню енергії, не має вузлів, потребує обережного застосування у випадку багатьох частинок. Оскільки в цій теоремі йдеться лише про

координатну функцію, то питання про характер симетрії координатної функції повинне завжди вирішуватись у зв'язку з вимогою антисиметрії (у випадку частинок з півцілим спіном) повної хвильової функції. Виявляється, що для системи частинок, кількість яких більша ніж  $2s + 1$ , де  $s$  — півціле, повністю симетрична координатна функція не сумісна з вимогою антисиметрії повної функції<sup>1</sup>. Оскільки відсутності вузлів відповідає лише повністю симетрична координатна функція, бо антисиметрична хоч в одній парі частинок  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  координатна функція обертається в нуль при  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ , то відповідне до неї мінімальне власне значення може бути фізично забороненим і основний стан системи описуватиметься, взагалі кажучи, функцією з вузлами.

У нашому випадку двох електронів справа залишається простою. Нормальний стан гелію описується координатною функцією без вузлів, тобто функцією  $\Phi_s$  (парагелій).

#### Наближена теорія енергетичного спектра гелію

У рівнянні Шредингера для атома гелію:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi = E\psi \quad (37.15)$$

змінні не розділяються, і ми маємо можливість розглядати проблему лише на підставі наближення центрального поля, про яке йшла мова у § 36. Ефективне центральне поле, яке враховує екранування, взагалі кажучи, не є однаковим для всіх електронів, як це вважалося у (36.9), і його треба було б писати як  $U_i(r_i)$ . Лише в окремих конкретних випадках в доброму наближенні можна вважати це поле єдиним і рівним  $U(r_i)$  (наприклад, для основного терма гелію та основного терма деяких більш складних атомів таке наближення є придатним). Про методи обчислення ефективного поля  $U_i(r_i)$  ми будемо говорити далі, а зараз коротко обговоримо наближені методи в зв'язку з конкретною проблемою гелію і застосуємо найпростіший підхід, придатний для якісного аналізу схеми термів.

Якщо ми оберемо незбурений потенціал з максимальним врахуванням взаємодії електронів, що в загальному випадку веде до різних полів для різних електронів (див. далі методи Хартрі та Фока), тобто

$$U = U_1(r_1) + U_2(r_2), \quad (37.16)$$

то рівняння незбуреної задачі матиме вигляд

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + U_1(r_1) + U_2(r_2)\right]\psi^0 = E^0\psi^0, \quad (37.17)$$

де змінні розділяються, після чого ми прийдемо до системи рівнянь для окремих електронів

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + U_i(r_i)\right]\psi_i = E_i^0\psi_i \quad i = 1, 2, \quad (37.18)$$

причому  $E^0 = E_1^0 + E_2^0$ .

<sup>1</sup> Питання про можливий характер перестановочної симетрії координатних функцій розглянуте в книзі Л. Ландау, Е. Лифшица, loc. cit., § 61. При більш ніж двох електронах питання про те, як перетворюються власні функції при перестановках лише просторових або лише спинових координат, є ускладненим внаслідок появи нелінійних представлень групи перестановок. Загальна математична теорія представлення груп перестановок розвинена у книзі Вейля (H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Leipzig, 1931, гл. V).

Для запису функції нульового наближення треба вимагати, щоб вона мала таку саму симетрію відносно координат обох електронів, як і точна функція. Цьому легко задовольнити, враховуючи обмінне виводження, шляхом побудови відповідних лінійних комбінацій з функцій

$$\psi_1^0 = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \quad \text{і} \quad \psi_2^0 = \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1), \quad (37.19)$$

де  $\psi_1^0$  задовольняє рівнянню

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + U_1(r_1) + U_2(r_2)\right]\psi_1^0 = (E_1^0 + E_2^0)\psi_1^0, \quad (37.20)$$

а  $\psi_2^0$  іншому рівнянню:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + U_1(r_2) + U_2(r_1)\right]\psi_2^0 = (E_1^0 + E_2^0)\psi_2^0. \quad (37.21)$$

У зв'язку з цим лінійні комбінації  $\psi^0$ , які відповідають усім можливим розв'язкам «індивідуального» рівняння (37.18), не утворюють ортогональної системи і немає підстави для застосування звичайної методики теорії збурень. Якщо добрати, коли це можливо,  $U_1$  та  $U_2$  рівними між собою, то рівняння (37.20) і (37.21) збігаються і система функцій  $\psi^0$  буде ортогональною.

Ми побачимо далі, що метод Хартрі—Фока, в якому всі  $U_i$  різні, дає найкраще наближення у порівнянні з іншими наближеними методами. Він однаково придатний для всіх термів, але не дозволяє принципово розвинути метод теорії збурень і вимагає великої вичислювальної роботи.

Можна, однак, в окремих випадках знайти такі вирази для незбуреного потенціалу, які б враховували в певній мірі взаємодію між електронами і вели до методу простішого, ніж метод Хартрі—Фока.

Наприклад, якщо електрон 1 перебуває в основному стані, а електрон 2 — у досить збудженому, то можна вважати, що вся хмара заряду електрона 1 лежить ближче до ядра, ніж електрон 2, і вплив електрона 1 на електрон 2 зведеться до екранування заряду ядра;  $U_2 = -(Z-1)e^2/r_2$ . З другого боку, внесок хмари заряду зовнішнього електрона до потенціалу, який діє на внутрішній, зводиться до незначної адитивної сталої. На цій підставі Гейзенберг<sup>1</sup> прийняв

$$U_1(r) = U_2(r) = U(r), \quad (37.22)$$

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} + v(r), \quad v(r) = \begin{cases} \frac{e^2}{r}, & r > r_0 \\ \frac{e^2}{r_0}, & r < r_0. \end{cases} \quad (37.23)$$

Якщо для критичного радіуса  $r_0$  обрати середнє значення між «радіусами орбіт» електронів, то зовнішній електрон практично буде рухатись в полі з потенціалом  $-(Z-1)e/r$ , а внутрішній — у полі  $-\frac{Ze}{r} + \frac{e}{r_0}$ .

Величина  $r_0$  з обчислень випадає.

У випадку основного стану можна вважати, що обидва електрони в середньому однаково віддалені від ядра, і записати:

$$U_1(r) = U_2(r) = U(r) = -(Z-\chi)e^2/r, \quad (37.24)$$

<sup>1</sup> W. Heisenberg, Zs. f. Phys., 39, 499 (1927).



де  $\chi$  — стала екранування. В цьому разі метод збурень також є застосовним.

В дійсності для гелію можливі лише такі стани, коли принаймні один електрон перебуває в основному стані. Це видно з того, що енергія атома (при нехтуванні електронною взаємодією), в якому обидва електрони збуджені, завжди більша, ніж енергія іона гелію в основному стані плюс енергія безмежно віддаленого від  $\text{He}^+$  нерухомого електрона. У зв'язку з цим ми могли б розвинути теорію на підставі наближення Гейзенберга, що робиться досить просто<sup>1</sup>. Збурення має при цьому вигляд

$$\frac{e^2}{r_{12}} - v(r_1) - v(r_2), \quad (37.25)$$

але, маючи на увазі лише якісні результати, ми оберемо менш точну форму теорії збурень.

У рівнянні (37.15) член, що описує взаємодію електронів  $e^2/r_{12}$ , будемо розглядати як збурення. Незбурене рівняння буде

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2}\right)\psi^0 = E^0\psi^0. \quad (37.26)$$

Для системи двох електронів в полі ядра з зарядом  $Z$  ряд теорії збурень ми одержуємо як ряд за степенями  $\frac{1}{Z}$ . Цей ряд погано збігається, бо збурення  $e^2/r_{12}$  не є досить малим<sup>2</sup>. За нульове наближення треба обрати лінійну комбінацію

$$\psi^* = c_1\psi_1^0 + c_2\psi_2^0, \quad E^0 = E_1 + E_k, \quad (37.27)$$

де

$$\psi_1^0 = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_k(\vec{r}_2), \quad \psi_2^0 = \psi_1(\vec{r}_2)\psi_k(\vec{r}_1). \quad (37.28)$$

Тут  $\psi_1$  описує індивідуальний основний стан електрона, а  $\psi_k$  — деякий збуджений стан відповідної одноелектронної задачі.

Повне рівняння Шредінгера запишемо так:

$$(H^0 + V)\psi = E\psi, \quad (37.29)$$

де

$$H^0 = H_1^0 + H_2^0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{r_2}, \quad (37.30)$$

а

$$V = \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (37.31)$$

і шукатимемо розв'язок у першому наближенні теорії збурень:

$$\psi = \psi^* + \phi, \quad E = E^0 + \varepsilon, \quad (37.32)$$

вважаючи  $V$ ,  $\phi$  та  $\varepsilon$  величинами першого порядку малості.

Підставляючи (37.32) у (37.29) та врахувавши, що  $\psi^*$  задовольняє незбуреному рівнянню, ми одержимо, нехтуючи членами другого порядку малості,

$$H^0\phi - E^0\phi = (V - \varepsilon)\psi^*. \quad (37.33)$$

За загальною схемою теорії збурень для кратних власних значень (обмінне виродження) маємо такі умови існування розв'язку неоднорідного рівняння (37.33):

$$\int \bar{\psi}_1^0 (V - \varepsilon) \psi^* d\tau = 0, \quad \int \bar{\psi}_2^0 (V - \varepsilon) \psi^* d\tau = 0, \quad (37.34)$$

або, підставивши вираз (37.27) для  $\psi^*$ , одержимо, зважаючи на ортонормованість функцій  $\psi_1^0$  та  $\psi_2^0$ ,

$$\begin{aligned} c_1(V_{11} - \varepsilon) + c_2V_{12} &= 0 \\ c_1V_{21} + c_2(V_{22} - \varepsilon) &= 0, \end{aligned} \quad (37.35)$$

де через  $V_{ik}$  позначено матричні елементи

$$V_{ik} = \int \bar{\psi}_i^0 V \psi_k^0 d\tau, \quad d\tau = d\tau_1 d\tau_2, \quad (37.36)$$

для яких, у зв'язку з симетрією енергії збурення, маємо співвідношення

$$V_{11} = V_{22}, \quad V_{12} = V_{21}.$$

Умова існування нетривіального розв'язку однорідної системи (37.35) є

$$\begin{vmatrix} V_{11} - \varepsilon & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (37.37)$$

звідки

$$(V_{11} - \varepsilon)^2 - V_{12}^2 = 0, \quad V_{11} - \varepsilon = \pm V_{12}. \quad (37.38)$$

Підстановка співвідношень (37.38) у рівняння (37.35) дає

$$c_1 \pm c_2 = 0. \quad (37.39)$$

Отже,

$$\psi^* = c_1 (\psi_1^0 \pm \psi_2^0) = c_1 \{ \psi_1(1)\psi_k(2) \pm \psi_k(1)\psi_1(2) \}, \quad (37.40)$$

що відповідає вимогам симетрії і могло бути записаним зразу без обчислень, на основі цих вимог. Константа  $c_1$  визначається з умови нормування для  $\psi^*$  і дорівнює  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ .

Таким чином, ми маємо дві координатні функції:

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_1(1)\psi_k(2) + \psi_1(2)\psi_k(1) \} \quad (37.41)$$

$$\Phi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_1(1)\psi_k(2) - \psi_1(2)\psi_k(1) \} \quad (37.42)$$

і відповідні значення енергії:

$$E_s = E_1 + E_k + V_{11} + V_{12} \quad (37.43)$$

$$E_a = E_1 + E_k + V_{11} - V_{12}$$

$$E_s - E_a = 2V_{12}. \quad (37.44)$$

Розглянемо структуру та зміст матричних елементів  $V_{11}$  та  $V_{12}$ , які входять в поправку до енергії  $\varepsilon$ . Почнемо з  $V_{11}$ :

$$V_{11} = \int \bar{\psi}_1^0 \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1^0 d\tau = \int \int \frac{e \bar{\psi}_1(1) \psi_1(1) d\tau_1 e \bar{\psi}_k(2) \psi_k(2) d\tau_2}{r_{12}}. \quad (37.45)$$

Величину  $e|\psi_1(1)|^2$  можна інтерпретувати як густину електричного за-

<sup>1</sup> Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, ОНТИ, 1935, гл. I, раздел В.

<sup>2</sup> Хілераасу вдалося, комбінуючи цей метод з варіаційним, знайти розклад власного значення в ряд за степенями  $1/Z$  для основного стану. E. Hylleraas, Zs. f. Phys., 65, 209 (1930). Див. Г. Бете, loc. cit., гл. I, § 18.

ряду  $\rho_1$ , зв'язану з першим електроном в індивідуальному стані  $\psi_1$ , а  $e|\psi_k(2)|^2$  — як відповідну густину  $\rho_2$ , зв'язану з другим електроном. У зв'язку з цим  $V_{11}$  можна записати у вигляді

$$V_{11} = \iint \frac{\rho_1 \rho_2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = K > 0, \quad (37.46)$$

який говорить про те, що  $V_{11}$  має зміст кулонівської взаємодії хмар електронних зарядів (відштовхування) і має простий аналог у класичній теорії. Позначення  $V_{11} = K$  відповідає прийнятій назві цього інтеграла як кулонівського. Розглянемо тепер  $V_{12}$ :

$$V_{12} = \int \bar{\psi}_1^0 \frac{e^2}{r_{12}} \psi_2^0 d\tau = \iint \frac{e \psi_1(1) \bar{\psi}_k(1) d\tau_1 \cdot e \bar{\psi}_1(2) \psi_k(2) d\tau_2}{r_{12}}. \quad (37.47)$$

Якщо ввести «густини» заряду

$$\rho_{1k}(1) = e \psi_1(1) \bar{\psi}_k(1), \quad \bar{\rho}_{1k}(2) = e \bar{\psi}_1(2) \psi_k(2), \quad (37.48)$$

то відповідний інтеграл теж має зміст кулонівської взаємодії

$$V_{12} = \iint \frac{\rho_{1k}(1) \bar{\rho}_{1k}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = A, \quad (37.49)$$

але густини зарядів побудовані так, що перший і другий електрон, зокрема, представлені обома індивідуальними станами  $\psi_1$  та  $\psi_k$ .  $V_{12}$  носить назву обмінної енергії або обмінного інтеграла і позначається літерою  $A$ .

Ця друга частина енергії взаємодії електронів теж обумовлюється електростатичною кулонівською взаємодією, але її присутність є чисто квантовомеханічним здобутком і не має класичного аналога.

Той факт, що квантовомеханічні наслідки тотожності електронів виступають так, що ми маємо дві відокремлені частини  $K$  та  $A$ , є результатом лише нашого наближення. За загальною теорією, поправка до енергії першого наближення дорівнює середньому значенню енергії збурення:

$$\epsilon = \frac{\bar{e^2}}{r_{12}} = \int \frac{e^2}{r_{12}} |\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2.$$

Підстановка у цей вираз нашого наближення для  $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  (37.40) дає

$$\frac{\bar{e^2}}{r_{12}} = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{r_{12}} [|\psi_1^0|^2 + |\psi_2^0|^2 \pm \psi_1^0 \bar{\psi}_2^0 \pm \bar{\psi}_1^0 \psi_2^0] d\tau_1 d\tau_2 = K \pm A. \quad (37.51)$$

Коли б ми могли застосувати точний розв'язок  $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , ми не мали би такого простого відділення обмінного члена, як у (37.51), і обмінний ефект був би виражений у більш складній формі.

Обмінна енергія появляється при будь-якій центральній взаємодії тотожних частинок, розглядуваних за квантовою механікою, і є одним з найважливіших результатів цієї теорії.

Не заглиблюючись більше в кількісну теорію атома гелію<sup>1</sup>, зауважимо, що наш розгляд приводить до висновку, що спектр гелію відрізняється від водневого тим, що завдяки двом системам термів пара- та ортогелію подвоюється кількість рівнів, крім того, маємо розщеплення станів з однаковим  $n$  та різними  $l$  (знімається  $l$ -виродження). Від-

<sup>1</sup> Див. Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, гл. I В.

даль між пара- та орто-термом характеризується обмінним інтегралом  $A$ <sup>1</sup>.

Знаючи наближені хвильові функції атома гелію, можна розрахувати для нього різні характеристичні величини.

Наведемо лише приклад обрахунку магнітної сприйнятливості гелію в основному стані (найнижчий стан пара-гелію). Спінова функція пара-гелію відповідає протилежно орієнтованим спінам, у зв'язку з чим спіновий магнітний момент атома дорівнює нулю (спіни компенсовані). Правильною функцією нульового наближення буде

$$\psi^* = \psi_{100}(1) \psi_{100}(2), \quad (37.52)$$

яка є симетричною відносно обох електронів і нормованою.

Таким чином, в основному стані пара-гелію орбітальний момент атома теж дорівнює нулю. За формулами § 31, одержуємо, що  $\mathcal{M}_z^{(1)}$  (парамагнітний момент, магнітне поле спрямоване по осі  $z$ ) дорівнює нулю. Отже, гелій повинен бути діаманітним, що і спостерігається на досліді. Діаманітний момент атома гелію легко записати, узагальнюючи формулу (31.9) на випадок двох електронів

$$\mathcal{M}_z^{(2)} = -\frac{e^2 \mathfrak{H}}{4mc^2} (\overline{x_1^2 + y_1^2} + \overline{x_2^2 + y_2^2}), \quad (37.53)$$

де середні значення  $\overline{x_1^2}$ ,  $\overline{y_1^2}$ ,  $\overline{x_2^2}$ ,  $\overline{y_2^2}$  вираховуються за допомогою хвильової функції (37.52). Завдяки сферичній симетрії стану ми можемо записати:

$$\overline{x_1^2} = \overline{y_1^2} = \frac{\overline{r_1^2}}{3}, \quad \overline{x_2^2} = \overline{y_2^2} = \frac{\overline{r_2^2}}{3}, \quad \overline{r_1^2} = \overline{r_2^2} = \overline{r^2}.$$

Діаманітна сприйнятливості  $\chi$  дорівнюватиме

$$\chi = \frac{\partial \mathcal{M}_z^{(2)}}{\partial \mathfrak{H}} = -\frac{e^2}{3mc^2} \overline{r^2}. \quad (37.54)$$

Обчислення  $\overline{r^2}$  за допомогою функції (37.52) приводить до чисельного значення  $\chi = -1,87 \cdot 10^{-6}$  у той час, як експеримент дає число  $\chi = -1,88 \cdot 10^{-6}$ .

## § 38. Самоузгоджене поле

Тепер ми можемо повернутись до питання про методи визначення ефективних полів, у яких повинен розглядатись рух електронів багатоелектронної системи, розглядуваних формально як «незалежні», при підході, сформульованому для атомів раніше в так званому наближенні центрального поля.

Методи наближеного розгляду багатоелектронних систем, які ми зараз вивчатимемо, мають загальне значення і можуть бути застосовані не тільки до багатоелектронних атомів, а й взагалі до будь-яких багатоелектронних систем — молекул і кристалів. Загальною ідеєю методів, які цікавлять нас зараз, є ідея наближеного зведення задачі про  $N$  взаємодіючих електронів до  $N$  задач про один електрон, який рухається у відповідному ефективному полі.

<sup>1</sup> Теорія тонкої структури спектра гелію на основі наближеного релятивістського рівняння, в певній мірі подібна до теорії Паулі у випадку одного електрона, була розвинена Брейтом (G. Breit, Phys. Rev. 34, 553 (1929); 36, 383 (1930); 39, 616 (1932). Див. Г. Бете, loc. cit., § 22.

У зв'язку з цим ми сформулюємо проблему більш широко, ніж вона стоїть в теорії атома, так, щоб вона мала зміст для руху системи електронів в полі будь-якої кількості нерухомих ядер або додатних іонів, розташованих на певних відстанях одне від одного в просторі.

### Метод Хартрі<sup>1</sup>

Хвильова функція системи  $n$  електронів

$$\Psi(x_1, \dots, x_n)$$

є функцією від всіх координат всіх електронів, враховуючи як просторові, так і спінові координати електрона, і є антисиметричною відносно перестановки частинок.

Знехтуємо свідомо вимогу антисиметрії функції. Тоді ми зможемо просто розглянути координатну частину хвильової функції, зокрема, (ми маємо на увазі, що гамільтоніан системи враховує лише кулонівські взаємодії)

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n).$$

Сформулюємо основне і тепер по суті єдине наближення методу, а саме: будемо апроксимувати функцію  $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  добутком  $n$  «індивідуальних» невідомих функцій  $\psi_i(\vec{r}_i)$ :

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i). \quad (38.1)$$

Для побудови рівнянь, яким повинні задовольняти індивідуальні функції  $\psi_i$ , ми зараз підемо конструктивним шляхом за Хартрі. З апроксимації (38.1) випливає, що в цьому наближенні

$$|\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)|^2 = |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 \dots |\psi_n(\vec{r}_n)|^2. \quad (38.2)$$

Отже, густина імовірності певної конфігурації системи електронів у прийнятому наближенні визначається добутком густин імовірностей розподілу в просторі окремих електронів, кожна з яких дорівнює квадрату модуля відповідної шуканої індивідуальної функції. Тоді густина електричного заряду, зв'язаного з  $k$ -им електроном (при умові нормованості всіх індивідуальних функцій), буде

$$\rho_k = e |\psi_k(\vec{r}_k)|^2. \quad (38.3)$$

Потенціальна енергія взаємодії  $i$ -го електрона зі всіма іншими може бути записана в звичайний спосіб:

$$U_i'(\vec{r}) = e \sum_{k \neq i} \int \frac{\rho_k(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' = e^2 \sum_{k \neq i} \int \frac{|\psi_k(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'. \quad (38.4)$$

Повна потенціальна енергія  $i$ -го електрона одержиться як сума:

$$U_i(\vec{r}) = U_0(\vec{r}) + U_i'(\vec{r}), \quad (38.5)$$

де  $U_0(\vec{r})$  — потенціальна енергія у зовнішньому полі (наприклад, створеному ядром атома або кристалічною ґраткою ядер у кристалі). На підставі цього формальне рівняння Шредінґера для індивідуальної функції  $i$ -го електрона буде

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}) - W_i\right) \psi_i(\vec{r}) = 0, \quad (38.6)$$

або

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_0(\vec{r}) + e^2 \sum_{k \neq i} \int \frac{|\psi_k(\vec{r}')|^2 d\tau'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - W_i\right) \psi_i(\vec{r}) = 0. \quad (38.6a)$$

Оскільки кожне з  $\psi_k$  ( $k \neq i$ ) у свою чергу визначається рівнянням типу (38.6), то ми маємо в дійсності систему інтегро-диференціальних рівнянь ( $i = 1, \dots, n$ ), розв'язок якої дає нам сукупність шуканих індивідуальних функцій  $\psi_i$ , які визначають апроксимацію (38.1). Знайдемо зв'язок власних значень  $W_i$  з повною енергією системи (в нашому наближенні). Помножимо (38.6) на  $\psi_i$  та проінтегруємо по  $d\tau_i$ , одержимо

$$W_i = \int \bar{\psi}_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i\right] \psi_i d\tau_i,$$

або

$$W_i = \int \bar{\Phi} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_0(\vec{r}_i) + \sum_{k \neq i} \frac{e^2}{r_{ik}}\right] \Phi d\tau, \quad d\tau = \prod_{i=1}^n d\tau_i.$$

Обчислюючи суму всіх власних значень  $W_i$ , приходимо до формули

$$\sum_i W_i = \int \bar{\Phi} \left\{ \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_0(\vec{r}_i)\right) + \sum_{i, k \neq i} \frac{e^2}{r_{ik}} \right\} \Phi d\tau, \quad (38.7)$$

в той час, коли повна енергія системи дорівнює

$$W = \int \bar{\Phi} H \Phi d\tau = \int \bar{\Phi} \left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_0(\vec{r}_i)\right) + \frac{1}{2} \sum_{k, i} \frac{e^2}{r_{ik}} \right\} \Phi d\tau. \quad (38.8)$$

Ми бачимо, що у (38.7) потенціальна енергія взаємодії електронів входить подвоєною. Якщо ввести позначення

$$E_i = \int \bar{\psi}_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_0(\vec{r}_i)\right) \psi_i d\tau_i = \int \bar{\Phi} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_0(\vec{r}_i)\right) \Phi d\tau, \quad (38.9)$$

то ми одержимо шукане співвідношення:

$$W = \frac{1}{2} \sum_i (E_i + W_i). \quad (38.10)$$

Розглянутий метод набув назви методу самоузгодженого поля, бо справа виглядає так, ніби кожний електрон рухається у полі, створеному розподілом заряду всіх інших електронів та нерухомого ядра (або ядер) з потенціалом

$$\varphi_i = \frac{1}{e} U_i(\vec{r}). \quad (38.11)$$

<sup>1</sup> D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc., 26, 89 (1928).

Варіаційний принцип може бути застосованим до нашої проблеми в найпростіший спосіб так, щоб мультиплікативне наближення (38.1) здійснити за допомогою  $n$  відомих індивідуальних функцій (дібраних з певних додаткових міркувань), які містять певну кількість невизначених параметрів:

$$\psi_1(\vec{r}_1, a_1, b_1, \dots), \psi_2(\vec{r}_2, a_2, b_2, \dots), \dots, \psi_n(\vec{r}_n, a_n, b_n, \dots) \quad (38.12)$$

При цьому енергія системи

$$W = \frac{\int \bar{\Phi} H \Phi d\tau}{\int \bar{\Phi} \Phi d\tau} \quad (38.13)$$

буде функцією цих параметрів. Мінімізація  $W$  реалізується при визначенні параметрів з умов

$$\frac{\partial W}{\partial a_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, n), \quad \frac{\partial W}{\partial b_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, n), \dots \quad (38.14)$$

Така форма використання варіаційного принципу практично багаторазово застосовувалась. Але варіаційний принцип можна застосувати не тільки для визначення скінченної кількості параметрів, які входять у заздалегідь обрані індивідуальні функції, а і для того, щоб не вводячи явно параметрів, визначити індивідуальні функції, які при побудові (38.1) вважаються невідомими. Це означає введення безконечної кількості параметрів, коли функції представлені рядами.

Нехай  $\Phi$  визначається мультиплікативною апроксимацією (38.1). Запишемо варіаційний принцип у вигляді

$$\delta \int \bar{\Phi} H \Phi d\tau = 0 \quad (38.15)$$

при додаткових умовах<sup>2</sup>

$$\int \bar{\psi}_i \psi_i d\tau_i = 1, \quad \text{або} \quad \delta \int \bar{\psi}_i \psi_i d\tau_i = 0 \quad i = 1, \dots, n. \quad (38.16)$$

Проводячи варіацію під знаком інтеграла, маємо

$$\int \delta \bar{\Phi} H \Phi d\tau + \int \bar{\Phi} H \delta \Phi d\tau = 0,$$

або, завдяки самоспряженості оператора  $H$ ,

$$\int \delta \bar{\Phi} H \Phi d\tau + \int \delta \Phi H \bar{\Phi} d\tau = 0. \quad (38.17)$$

Підставляючи вираз для  $\Phi$ , одержимо

$$\sum_i \int \delta \bar{\psi}_i \prod_{k \neq i} \bar{\psi}_k H \Phi d\tau + \sum_i \int \delta \psi_i \prod_{k \neq i} \psi_k H \bar{\Phi} d\tau = 0. \quad (38.18)$$

<sup>1</sup> В. А. Фок, Zs. f. Phys., 61, 126 (1930); Труды Гос. Опт. инст. 5в. 1 (1931). J. C. Slater, Phys. Rev., 35, 210 (1930).

<sup>2</sup> Можна було б ще накласти умови ортогональності індивідуальних функцій, тоді ми одержали би кінець кінцем додатковий член  $\sum_{j \neq i} \lambda_{ij} \psi_j$ .

Перепишемо тепер систему додаткових умов (38.16) так:

$$\int \delta \bar{\psi}_i \prod_{k \neq i} \bar{\psi}_k \Phi d\tau + \int \delta \psi_i \prod_{k \neq i} \psi_k \bar{\Phi} d\tau = 0 \quad (i = 1, \dots, n). \quad (38.19)$$

Помножимо кожен умову на відповідний множник Лагранжа  $\lambda_i$  та відніmemo їх всі від виразу (38.18), тоді матимемо

$$\sum_i \int \delta \bar{\psi}_i \left\{ \int \prod_{k \neq i} \bar{\psi}_k H \prod_{k \neq i} \psi_k \prod_{k \neq i} d\tau_k - \lambda_i \int \prod_{k \neq i} \bar{\psi}_k \prod_{k \neq i} \psi_k \prod_{k \neq i} d\tau_k \right\} \psi_i d\tau_i + \text{компл. спр.} = 0. \quad (38.20)$$

Через незалежність варіацій  $\delta \bar{\psi}_i$  та  $\delta \psi_i$  прирівнюємо коефіцієнти при них до нуля і приходимо остаточно до системи рівнянь

$$(H_i - \lambda_i) \psi_i = 0, \quad (38.21)$$

$$(i = 1, \dots, n),$$

де

$$H_i = \int \prod_{k \neq i} \bar{\psi}_k H \prod_{k \neq i} \psi_k \prod_{k \neq i} d\tau_k \quad (38.22)$$

має зміст середнього значення оператора  $H$  для даного положення  $i$ -го електрона при всіх конфігураціях інших електронів. Математично послідовно одержані рівняння (38.21) еквівалентні рівнянням Хартрі (38.6), а сам розгляд за варіаційним принципом дає математичне обґрунтування конструктивного виведення рівнянь за Хартрі. Різниця полягає в тому, що  $H_i$ , крім членів, що входять у «конструктивний» гамільтоніан Хартрі

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_0(\vec{r}_i) + U_i'(\vec{r}_i),$$

містить ще середнє значення енергії всіх інших електронів, так що власні значення  $\lambda_i$  відповідають повній енергії  $W$ . Нормальний стан системи відповідає найменшому  $W$  зі всіх стаціонарних значень, які впливають з варіаційного методу.

Методи такого типу можна застосовувати до систем, які є сукупностями будь-яких мікрочастинок або підсистем.

#### Метод Фока з антисиметричними функціями<sup>1</sup>

Розглянута вище форма методу самоузгодженого поля не враховує важливих властивостей симетрії хвильових функцій систем тотожних мікрочастинок. Хвильова функція системи електронів повинна бути антисиметричною відносно перестановки будь-якої пари електронів.

Будемо розглядати функцію системи  $\Psi(x_1, \dots, x_n)$ , де  $x_i$  — сукупність просторових координат  $i$ -го електрона та його спінової координати, у мультиплікативному наближенні. Єдина форма, яка задовольняє умові мультиплікативності та антисиметрії, є

<sup>1</sup> В. А. Фок, Zs. f. Phys., 61, 126 (1930). P. A. M. Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc., 26, 376 (1930).

$$\Psi = c \begin{vmatrix} \psi_1(x_1)\psi_1(x_2)\dots\psi_1(x_n) \\ \psi_2(x_1)\psi_2(x_2)\dots\psi_2(x_n) \\ \dots \\ \psi_n(x_1)\psi_n(x_2)\dots\psi_n(x_n) \end{vmatrix} = c \sum_P (-1)^P P \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\dots\psi_n(x_n), \quad (38.23)$$

де

$$\psi_i(x_i) = \psi_i(\vec{r}_i) S_i(s_{iz}),$$

а  $P$  — оператор перестановки.

Припустимо, що всі індивідуальні функції ортонормовані:

$$\sum \int \bar{\psi}_i(x) \psi_k(x) d\tau = \delta_{ik}. \quad (38.24)$$

При цій умові константа нормування  $c$  у виразі для  $\Psi$  буде рівною

$$c = \frac{1}{\sqrt{n!}}.$$

Будемо далі опускати символ суми по дискретній спіновій змінній, але, записуючи лише інтеграли, будемо мати її на увазі.

Варіаційний принцип записується так:

$$\delta \sum \int \bar{\Psi} H \Psi d\tau = 0, \quad (38.25)$$

або, приймаючи спрощений запис та пам'ятаючи, що варіація  $\delta\psi_i(x)$  відноситься лише до  $\psi_i(\vec{r}_i)$ , а не до  $S(s_{iz})$ , одержимо

$$\int \delta \bar{\Psi} H \Psi d\tau + \int \delta \Psi H \bar{\Psi} d\tau = 0, \quad (38.26)$$

де використано умову самоспряженості оператора  $H$ .

Позначимо для скорочення простий добуток індивідуальних функцій через  $\varphi$ :

$$\psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\dots\psi_n(x_n) = \prod_{i=1}^n \psi_i(x_i) = \varphi,$$

тоді

$$\delta \bar{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P (-1)^P P \delta \bar{\varphi}.$$

Оскільки вираз  $\sum \int P \delta \bar{\varphi} H \Psi d\tau$  не змінюється при застосуванні будь-якої перестановки до всіх змінних інтегрування у всіх членах підінтегрального виразу, застосуємо для нього перестановку  $P^{-1}$ . Тоді

$$\int \delta \bar{\Psi} H \Psi d\tau = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P (-1)^P \int \delta \bar{\varphi} H P^{-1} \Psi d\tau = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P \int \delta \bar{\varphi} H \Psi d\tau, \quad (38.27)$$

бо  $P^{-1}\Psi = (-1)^P \Psi$ . Далі, оскільки число різних перестановок дорівнює  $n!$ , то

$$\int \delta \bar{\Psi} H \Psi d\tau = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P \int \delta \bar{\varphi} H \Psi d\tau = \sqrt{n!} \int \delta \bar{\varphi} H \Psi d\tau.$$

Підставимо тепер вираз для оператора  $H$ :

$$H = \sum_{i=1}^n E(x_i, p_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k \neq i}^n F(x_i, x_k) \quad (38.28)$$

(в нашому випадку вважаємо, що  $F(x_i, x_k) = e^2/r_{ik}$ , а  $E$  не містить спіну) і одержимо

$$\int \delta \bar{\Psi} H \Psi d\tau = \sum_P (-1)^P \int \delta \bar{\varphi} H P \varphi d\tau = \sum_P (-1)^P \left\{ \sum_{i=1}^n \int \delta \bar{\varphi} E(x_i, p_i) P \varphi d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,k} \int \delta \bar{\varphi} F(x_i, x_k) P \varphi d\tau \right\}. \quad (38.29)$$

Інтеграл

$$\int \delta \bar{\varphi} E(x_i, p_i) P \varphi d\tau,$$

де

$$\delta \bar{\varphi} = \sum_i \delta \bar{\psi}_i \prod_{k \neq i} \bar{\psi}_k,$$

відмінний від нуля лише тоді, коли  $P$  означає тотожну перестановку, як це випливає з умов ортогональності індивідуальних функцій, і дорівнює при цьому

$$\int \delta \bar{\psi}_i E(x_i, p_i) \psi_i d\tau.$$

Інтеграл  $\int \delta \bar{\varphi} F(x_i, x_k) P \varphi d\tau$  відмінний від нуля в двох випадках, коли  $P = 1$  і коли  $P = P_{ik}$ , тобто коли  $P$  являє собою або тотожну перестановку або транспозицію  $P_{ik}$  (перестановку  $i$ -го та  $k$ -го електронів). В першому випадку

$$\int \delta \bar{\varphi} F(x_i, x_k) P \varphi d\tau = \int [\bar{\psi}_i(x_i) \delta \bar{\psi}_k(x_k) + \bar{\psi}_k(x_k) \delta \bar{\psi}_i(x_i)] F(x_i, x_k) \psi_i(x_i) \psi_k(x_k) d\tau_i d\tau_k,$$

у другому —

$$\int \delta \bar{\varphi} F(x_i, x_k) P \varphi d\tau = \int [\bar{\psi}_i(x_i) \delta \bar{\psi}_k(x_k) + \bar{\psi}_k(x_k) \delta \bar{\psi}_i(x_i)] F(x_i, x_k) \psi_i(x_k) \psi_k(x_i) d\tau_i d\tau_k.$$

Використовуючи властивість симетрії закону взаємодії  $F(x_i, x_k) = F(x_k, x_i)$ , одержуємо

$$\int \delta \bar{\Psi} H \Psi d\tau = \sum_{i=1}^n \int d\tau_i \delta \bar{\psi}_i \left\{ \left[ E(x_i, p_i) + \sum_{k \neq i} \int d\tau_k F(x_i, x_k) |\psi_k(x_k)|^2 \right] \psi_i(x_i) - \sum_{k \neq i} \int d\tau_k F(x_i, x_k) \bar{\psi}_k(x_k) \psi_i(x_k) \psi_k(x_i) \right\}. \quad (38.30)$$

Коли ми введемо позначення

$$A_{ki}(x) = \int F(x, x') \psi_i(x') \bar{\psi}_k(x') dx',$$

$$B(x) = \sum_{k=1}^n A_{kk}(x), \quad (38.31)$$

то зможемо записати скорочено:

$$\int \delta \bar{\Psi} H \Psi d\tau = \sum_i \int dx \delta \bar{\psi}_i(x) \left\{ [E(x, p) + B(x)] \psi_i(x) - \sum_k A_{ki} \psi_k(x) \right\}. \quad (38.32)$$

Віднімаючи від суми цього виразу та відповідного комплексно спряженого систему додаткових умов ортонормованості індивідуальних функцій, помножених на множники Лагранжа  $\lambda_{ki}$

$$\lambda_{ki} \int \delta \bar{\psi}_i(x) \psi_k(x) dx + \lambda_{ki} \int \bar{\psi}_i(x) \delta \psi_k(x) dx = 0,$$

та прирівнюючи коефіцієнт при  $\delta \bar{\psi}_i$  до нуля, ми одержуємо систему інтегро-диференціальних рівнянь

$$(E + B) \psi_i(x) - \sum_{k=1}^n (A_{ki} + \lambda_{ki}) \psi_k(x) = 0 \quad (38.33)$$

та аналогічну систему для функцій комплексно спряжених. Рівняння (38.33) і є основними рівняннями методу Фока.

Помноживши ці рівняння на  $\bar{\psi}_j(x)$ , інтегруючи по координатах центра ваги електрона  $x, y, z$  та беручи суму по спіновій змінній  $s_z$ , одержимо

$$\lambda_{ji} = \int \bar{\psi}_j(x) (E + B) \psi_i(x) dx - \sum_k \int A_{ki} \bar{\psi}_j(x) \psi_k(x) dx, \quad (38.34)$$

або, в розгорненому вигляді,

$$\lambda_{ji} = E_{ji} + \int F(x, x') \bar{\psi}_j(x) \psi_i(x) \sum_k \psi_k(x') \bar{\psi}_k(x') dx dx' - \int F(x, x') \bar{\psi}_j(x) \psi_i(x) \sum_k \bar{\psi}_k(x') \psi_k(x) dx dx', \quad (38.35)$$

де

$$E_{ij} = \int \bar{\psi}_j(x) E(x, p) \psi_i(x) dx \quad (38.36)$$

матричні елементи «власної енергії» електрона.

Коли практично використовувати розділення просторових і спінових змінних в індивідуальних функціях, то треба обмежитись невиродженими проблемами, у яких всі електрони в одноразово заповнених станах мають однаково направлені спіни.

Справа в тому, що антисиметрична функція (38.23) не буде власною функцією квадрата результуючого спінового моменту системи, коли всі  $\psi_i(\vec{r}_i)$  різні, а  $S_i(x_{iz})$  обираються випадково.

У загальному випадку невироджених функцій ми одержали б одне рівняння для координатних функцій для станів, зайнятих двічі, і дещо

інше рівняння для станів, зайнятих однократно. Таким чином, не всі координатні функції були б ортогональні. Якщо обмежитись системами, для яких результуючий спін дорівнює нулеві, так що кожний індивідуальний стан двічі зайнятий (два електрони з протилежними спінами), то можна записати рівняння Фока для самих координатних функцій.

В цьому разі рівняння Фока для координатних функцій можна записати так:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(\vec{r}_1) + \left\{ U_0(\vec{r}_1) + \sum_{k=1}^n \int F(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |\psi_k(\vec{r}_2)|^2 d\tau_2 \right\} \psi_i(\vec{r}_1) - \sum_{k=1}^n \left\{ \int F(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_i(\vec{r}_2) \bar{\psi}_k(\vec{r}_2) d\tau_2 \right\} \psi_k(\vec{r}_1) = \lambda_{ii} \psi_i(\vec{r}_1) + \sum_{k=1}^n \lambda_{ki} \psi_k(\vec{r}_1). \quad (38.37)$$

Ці рівняння правильно враховують антисиметрію хвильової функції системи електронів і містять обмінні ефекти. Відкидаючи у (38.33) всі члени з  $k \neq i$ , ми знову приходимо до системи рівнянь типу Хартрі

$$(E + B - A_{ii}) \psi_i = \lambda_{ii} \psi_i. \quad (38.38)$$

Як рівняння Фока, так і рівняння Хартрі приводять до концепції самоузгодженого поля, причому кожний електрон рухається у «своєму» самоузгодженому полі.

Для того, щоб, як ми це зазначали при розгляді наближення центрального поля, ввести єдине самоузгоджене поле, треба від рівнянь Хартрі (38.38) перейти до ще більш наближених, знехтувавши членом  $A_{ii}$ , тобто розглядаючи фактично ефективне поле, створене усередненим зарядом усіх електронів.

Після такого спрощення ми приходимо до рівнянь Шредингера для окремих електронів, які всі мають той самий вигляд:

$$(E + B - \lambda_i) \psi_i = 0. \quad (38.39)$$

Знаходження індивідуальних функцій навіть у спрощеній схемі Хартрі вимагає громіздких обчислень.

Безпосередньо розв'язок системи рівнянь Хартрі може бути одержаний за такою схемою послідовних наближень. Обирається, взагалі кажучи, довільно система відомих індивідуальних функцій  $\psi_1 \dots \psi_n$ . За допомогою цих функцій обчислюються інтеграли, які входять у вирази для потенціальної енергії взаємодії даного електрона зі всіма іншими (див. 38.6а), після цього система перетворюється на звичайну систему диференціальних рівнянь з частинними похідними. Ця система розв'язується. Знайдена сукупність розв'язків  $\psi'_1, \psi'_2, \dots, \psi'_n$  використовується так само, як вихідна, і процес продовжується доти, доки знайдена на певному етапі система функцій не збіжиться з системою, знайденою на попередньому етапі (з певною мірою точності). Таким чином, збіжність процесу забезпечує існування самоузгодженого поля.

Сама назва самоузгодженого поля впливає з того, що функції, які ми визначаємо, виявляються узгодженими з «полем», в залежності від якого ми їх знаходимо.

У загальному випадку потенціал, який викликається іншими електронами атома, не є сферично симетричним у зв'язку з відхиленням від сферичної симетрії самого розподілу зарядів:

$$\sum_i e |\psi_i|^2.$$

Тому в теорії атома Хартрі застосував його вираз, усереднений по всіх напрямках. Врахування відхилень від сферичної симетрії є складним і в проблемі атома навряд чи приведе до поліпшення результатів. Для одержання сферично симетричного самоузгодженого поля досить припустити, що кожна індивідуальна функція має форму хвильової функції задачі центрального поля для одного електрона. Це означатиме, що у варіаційній задачі варіації підлягає лише радіальна частина. Можна переконатися, що при таких умовах ефективне поле буде центральним. Кінець кінцем у методі Хартрі для атомів ми завдяки введенню центральної симетрії замість системи диференціальних рівнянь в частинних похідних одержуємо систему звичайних диференціальних рівнянь для  $N$  радіальних функцій. Метод Хартрі, а особливо метод Фока, дає дуже високі за точністю результати<sup>1</sup>. Розвиток теорії в бік поліпшення основної апроксимації (38.1), тобто часткового відмовлення від повного розділення змінних, в основному зв'язаний з роботами Фока та його співпрацівників<sup>2</sup>.

У зв'язку з розвитком машинної техніки обчислення за методами Хартрі і Фока суттєво полегшуються.

### § 39. Метод Томаса—Фермі

Для атомів та атомних систем, до складу яких входить досить велика кількість електронів, застосовується й інший наближений підхід, який можна назвати статистичним.

Статистична теорія атомів, молекул або кристалів заснована на розгляді системи електронів як виродженого електронного газу при абсолютному нулі температури. Підставою для цього є факт, що у складних атомах з великою кількістю електронів переважна більшість їх характеризується індивідуальними станами з великими квантовими числами і можливим є квазікласичне наближення з поняттям про «ячейки» фазового простору, відповідно до трактовки електронного газу за статистикою Фермі—Дірака. Оцінка відомого з статистичної фізики параметра виродження:

$$\frac{8\pi^3 h^3 n}{(2\pi m k T)^{3/2} 2^{1/2}}, \quad (39.1)$$

де  $n = \frac{N}{\Omega}$  — середня густина електронного газу ( $\Omega$  — об'єм системи), приводить до того, що як для металів, де електронний газ утворюють зовнішні колективізовані електрони всіх атомів кристала, так і для атомів з багатьма електронами параметр виродження має великі значення при звичайних температурах і газ є повністю виродженим.

Як відомо, при низьких температурах кінетична енергія, а значить і тиск газу ферміонів, прямує не до нуля, а до скінченного граничного значення. Це впливає безпосередньо з принципу Паулі — у найнижчому квантовому стані поступального руху може перебувати лише одна частинка, друга частинка може займати тільки вищий стан, якщо не зважати на спин. При абсолютному нулі реалізуються енергетично найнижчі стани.

Розглянемо простір імпульсів з ячейками розміром  $8\pi^3 h^3/\Omega$ . Коли основний стан частинок  $g$ -кратно вироджений, кожній ячейці відповідає

$g$  станів. Густина станів в просторі імпульсів буде  $\nu = g\Omega/8\pi^3 h^3$ .  $N$  частинок розподіляється всередині сфери в просторі імпульсів, яка носить назву сфери Фермі, з густиною  $\nu$ . Радіус цієї сфери  $p_{\max}$  визначається з рівняння

$$\frac{4\pi}{3} p_{\max}^3 \cdot \nu = \frac{4\pi}{3} \frac{g\Omega}{8\pi^3 h^3} p_{\max}^3 = N, \quad (39.2)$$

звідки

$$p_{\max} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{2\pi h}{g^{1/3}} n^{1/3} \quad (39.3)$$

і максимальна кінетична енергія

$$E_{k \max} = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \frac{4\pi^2 h^2}{m g^{2/3}} n^{2/3}. \quad (39.4)$$

Якщо газ зазнає дії сил, які описуються потенціальною енергією  $V$ , то максимальне значення повної енергії  $W$  буде

$$W = V + \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \frac{4\pi^2 h^2}{m g^{2/3}} n^{2/3}. \quad (39.5)$$

При рівновазі  $W$  повинно бути однаковим у всіх точках простору ( $W = \text{const}$ ) і маємо

$$n = \frac{2^{5/2} g m^{3/2}}{4\pi^2 3 h^3} (W - V)^{3/2}. \quad (39.6)$$

Значення цієї константи  $W$  визначаються з умови

$$\int n d\tau = N, \quad (39.7)$$

де інтегрування поширене на весь об'єм газу. Формула (39.6) вірна лише для областей, де  $W - V > 0$ , а для областей, де  $W - V < 0$ , ми довізнаємо  $n$  як  $n = 0$ . З цих міркувань можна прийти до уявлення про радіус атома чи границю металу.

Пригадавши ці загальні співвідношення теорії виродженого фермі-газу ( $T = 0$ ), покладемо для електронів  $g = 2$  і підрахуємо середню кінетичну енергію електронів:

$$\bar{E}_k = \frac{1}{N} \int E_k f \frac{2}{8\pi^3 h^3} \Omega dp_x dp_y dp_z, \quad \begin{matrix} f = 1 & E_k \leq E_{k \max} \\ f = 0 & E_k > E_{k \max} \end{matrix} \quad (39.8)$$

Число квантових станів електронів в об'ємі  $\Omega$  з величиною імпульсу в інтервалі  $p, p + dp$  дорівнює

$$\frac{\Omega}{\pi^2 h^3} p^2 dp,$$

отже, маємо

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2\pi^2 m h^3} \frac{\Omega}{N} \int_0^{p_{\max}} p^4 dp = \frac{3}{5} \frac{p_{\max}^2}{2m},$$

$$\bar{E}_k = \frac{3}{5} E_{k \max}. \quad (39.9)$$

На одиницю об'єму припадає кінетична енергія (для вільного електронного газу):

<sup>1</sup> Див. Е. Кондон і Г. Шортлі, loc. cit., гл. XIV, 9; В. А. Фок, Труды ГОИ 5 в. 51 (1931); В. А. Фок і М. И. Петрашень, ЖЭТФ, 4, 295 (1934). Ряд конкретних розрахунків див. в книзі Д. Хартрі, Расчеты атомных структур, ИЛ, М., (1960).

<sup>2</sup> В. А. Фок, М. Г. Веселов і М. И. Петрашень, ЖЭТФ, 10, 723 (1940).

$$n \bar{E}_k = \kappa_k n^{5/3} \quad (39.10)$$

$$\kappa_k = 0,3 (3\pi^2)^{2/3} e^2 a_H, a_H = \frac{\hbar^2}{me^2}. \quad (39.11)$$

#### Рівняння Томаса—Фермі

Для загального виводу основного рівняння методу будемо застосовувати варіаційний принцип<sup>1</sup>. Ми розглядаємо в статистичній моделі атомні системи так, що сукупність електронів трактується як вироджений електронний газ (при  $T = 0$ ), причому електрони вважаються «розмазаними» по всьому об'ємі і ця «атмосфера», завдяки притяганням до ядер та взаємному відштовхуванню електронів, перебуває у рівновазі.

Визначимо енергію електронного газу для системи з багатьма електронами при наявності зовнішнього потенціального поля  $V_k$ , яке може бути полем довільного числа ядер та враховувати інші зовнішні поля. Розділимо об'єм на елементи  $dv$  — такі, щоб потенціал всередині цих елементів був практично сталим, але щоб у них містилась достатньо велика кількість електронів. Тоді всередині кожного елемента  $dv$  електрони можна розглядати як вільний електронний газ при  $T = 0$ .

На підставі цього повну кінетичну енергію електронів можна в доброму наближенні записати так:

$$E_k = \kappa_k \int n^{5/3} dv. \quad (39.12)$$

Потенціальну енергію електронів в елементі  $dv$  ми запишемо як суму двох частин, одна з яких дорівнює (густина заряду  $\rho = -en$ ):

$$-enV_k \quad (39.13)$$

і описує взаємодію з ядрами та зовнішнім полем, а друга рівна

$$-enV_e, \text{ де } V_e = -e \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv', \quad (39.14)$$

і описує взаємодію електронів. Тоді

$$E_p^k = - \int V_k endv, E_p^e = - \frac{1}{2} \int V_e endv = \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv dv', \quad (39.15)$$

причому в члені  $E_p^e$  міститься і енергія «самодії» електрона самого на себе (як і в наближенні Хартрі з єдиним полем  $U$ ).

Повна енергія  $E = E_k + E_p$  буде рівною

$$E = \kappa_k \int n^{5/3} dv - e \int V_k ndv + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv dv'. \quad (39.16)$$

Розглянемо  $E$  як функціонал відносно  $n$  і запишемо варіацію повної енергії при додатковій умові

$$\int endv = eN. \quad (39.17)$$

Одержимо варіаційне рівняння

<sup>1</sup> W. Lenz, Zs. f. Phys., 77, 713 (1932). Перші роботи див. E. Fermi, Rend. Lincei, 6, 602 (1927); 7, 726 (1928); Zs. f. Phys. 48, 73; 49, 550 (1928). L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927).

$$\delta(E + V_0 Ne) = 0, \quad (39.18)$$

де  $V_0$  — множник Лагранжа.

Оскільки

$$\delta E_k = \frac{5}{3} \kappa_k \int n^{2/3} \delta n dv, \delta E_p^k = -e \int V_k \delta n dv,$$

$$\delta E_p^e = e^2 \int \frac{n(\vec{r}') \delta n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv dv' = -e \int V_e \delta n dv, e \delta N = e \int \delta n dv,$$

то з (39.18) одержуємо рівняння

$$\int \left[ \frac{5}{3} \kappa_k n^{2/3} - (V - V_0) e \right] \delta n dv = 0, \quad V = V_k + V_e, \quad (39.19)$$

з якого випливає, що

$$(V - V_0) e - \frac{5}{3} \kappa_k n^{2/3} = 0, \quad (39.20)$$

або

$$n = \sigma_0 (V - V_0)^{3/2}, \quad (39.21)$$

де

$$\sigma_0 = (3e/5\kappa_k)^{3/2}.$$

Якщо тепер застосувати рівняння Пуассона для зв'язку густини заряду і відповідного потенціалу, ми прийдемо до рівняння Томаса—Фермі:

$$\Delta(V - V_0) \cong 4\pi\sigma_0 e (V - V_0)^{1/2}. \quad (39.22)$$

Фізичний зміст множника Лагранжа  $V_0$  з'ясовується при порівнянні формули (39.21) з формулою (39.6) при  $g = 2$ , звідки видно, що  $-eV_0$  дорівнює максимальній енергії електрона.

З другого боку, оскільки електронна густина і границі системи визначаються з варіаційного принципу (39.18)

$$\delta E + V_0 e \delta N = 0, \quad (39.23)$$

а варіацію енергії можна виконати, змінюючи число електронів  $N$ , так що

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial N} \delta N = \mu \delta N, \quad (39.24)$$

то, порівнюючи останні два рівняння, матимемо

$$\frac{\partial E}{\partial N} = -eV_0, \quad (39.25)$$

звідки  $-eV_0$  дорівнює хімічному потенціалу  $\mu$  системи при  $T = 0$ .

#### Рівняння Томаса—Фермі—Дірака

У попередньому розгляді була врахована лише звичайна електро-статична взаємодія. Можна вдосконалити теорію, взявши до уваги обмінну взаємодію<sup>1</sup>. Проведемо відповідне розвинення теорії за варіаційним принципом<sup>2</sup>. Обмінну енергію електронного газу при абсолютному

<sup>1</sup> P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., 26, 376 (1930).

<sup>2</sup> H. Jensen, Zs. f. Phys., 89, 713 (1934).



нулі температури можна знайти таким чином<sup>1</sup>. Ми розглянемо дві групи електронів, що відрізняються напрямком спіну. Інакше кажучи, розглянемо систему  $N$  електронів, які займають  $\frac{N}{2}$  двічі вироджених станів (по спіну). Для електронів одної групи обмінний інтеграл для пари електронів, що перебувають відповідно в індивідуальних станах  $\psi_j$  і  $\psi_l$ , дорівнює

$$A_{jl} = e^2 \int \frac{\rho_{jl}(\vec{r}) \bar{\rho}_{jl}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv dv'. \quad (39.26)$$

Для «вільних» електронів оберемо хвильові функції у вигляді хвиль де Бройля, нормованих на об'єм  $\Omega$ :

$$\psi_j = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}_j \vec{r})} \quad (39.27)$$

і, відповідно,

$$\rho_{jl} = \frac{1}{\Omega} e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_l \vec{r})}. \quad (39.28)$$

Вираз

$$V_{jl}(\vec{r}) = \int \frac{\bar{\rho}_{jl}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv' \quad (39.29)$$

можна розглядати як потенціал, відповідний до розподілу заряду  $\bar{\rho}_{jl}$  (для строгості всіх міркувань треба замість плоских хвиль під  $\psi_j$  розуміти відповідні власні диференціали, що задовольняють граничним умовам обернення в нуль на безмежності), і записати рівняння Пуассона:

$$\Delta V_{jl}(\vec{r}) = -4\pi \rho_{jl}(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\Omega} e^{-i(\vec{k}_j - \vec{k}_l \vec{r})}. \quad (39.30)$$

Звідси підстановка

$$V_{jl} = a e^{-i(\vec{k}_j - \vec{k}_l \vec{r})}$$

дає зразу, що

$$a = \frac{4\pi}{\Omega} \frac{1}{|\vec{k}_j - \vec{k}_l|^2}.$$

Отже,

$$V_{jl}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{|\vec{k}_j - \vec{k}_l|^2} \bar{\rho}_{jl}(\vec{r}) \quad (39.31)$$

і обмінний інтеграл

$$A_{jl} = e^2 \int \rho_{jl}(\vec{r}) V_{jl}(\vec{r}) dv = \frac{4\pi e^2}{\Omega |\vec{k}_j - \vec{k}_l|^2}. \quad (39.32)$$

Оскільки  $\hbar \vec{k}_i = \vec{p}_i$ , де  $\vec{p}_i$  — імпульс  $i$ -го електрона, то

$$A_{jl} = \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{\Omega |\vec{p}_j - \vec{p}_l|^2}. \quad (39.33)$$

Повну обмінну енергію одної групи електронів (з паралельними спінами) ми одержимо, вираховуючи вираз

$$-\frac{1}{2} \sum_{j,l} A_{jl},$$

де сума береться по всіх можливих  $j$  та  $l$ . Для цього запишемо:

$$|\vec{p}_j - \vec{p}_l|^2 = p_j^2 + p_l^2 - 2p_j p_l \cos \vartheta$$

і введемо в просторі імпульсів полярну систему координат з віссю, спрямованою вздовж вектора  $\vec{p}_j$ . Кількість електронів одної групи, для яких величина імпульсу лежить в інтервалі  $p_l$ ,  $p_l + dp_l$ , а напрямок імпульсу в межах  $\vartheta$ ,  $\vartheta + d\vartheta$ , є рівною

$$\frac{\Omega}{4\pi^2 \hbar^3} p_l^2 dp_l \sin \vartheta d\vartheta.$$

Коли ми тепер суму по  $l$  заступимо інтегруванням, то одержимо

$$\begin{aligned} -\sum_{l=1}^{N/2} A_{jl} &= -\frac{e^2}{\pi \hbar} \int_0^{p_{\max}} p_l^2 dp_l \int_0^\pi \frac{\sin \vartheta d\vartheta}{p_j^2 + p_l^2 - 2p_j p_l \cos \vartheta} = \\ &= -\frac{e^2}{2\pi \hbar} \left( \frac{p_{\max}^2 - p_j^2}{p_j} \ln \frac{p_{\max} + p_j}{p_{\max} - p_j} + 2p_{\max} \right), \end{aligned} \quad (39.34)$$

де  $p_{\max}$  — максимальний імпульс електрона.

Виконуючи в такий же спосіб підсумування по  $j$ , одержимо для повної обмінної енергії одної групи

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum_{jl} A_{jl} &= -\frac{e^2 \Omega}{8\pi^3 \hbar^4} \int_0^{p_{\max}} \left( \frac{p_{\max}^2 - p_j^2}{p_j} \ln \frac{p_{\max} + p_j}{p_{\max} - p_j} + 2p_{\max} \right) p_j^2 dp_j = \\ &= -\frac{e^2 \Omega}{8\pi^3 \hbar^4} \left[ \frac{1}{4} (p_j^3 - p_{\max}^3) \ln \frac{p_{\max} - p_j}{p_{\max} + p_j} + \frac{1}{2} (p_{\max}^3 p_j + p_{\max} p_j^3) \right]_{p_j=0}^{p_j=p_{\max}}. \end{aligned} \quad (39.35)$$

Після обчислення, подвоюючи вираз, ми матимемо для обмінної енергії в обох групах<sup>1</sup>

$$A = -\frac{e^2 \Omega}{4\pi^3 \hbar^4} p_{\max}^4, \quad (39.36)$$

або, підставляючи значення  $p_{\max}$  (39.3) при  $g=2$ ,

$$A = -\kappa_a n^{4/3} \Omega, \quad \kappa_a = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2. \quad (39.37)$$

На підставі одержаних результатів ми можемо застосувати розгляд, аналогічний прийнятому для кінетичної енергії, а саме: для обмінної енергії електронного газу записати вираз

<sup>1</sup> Ми не виключали «власноенергетичних» членів  $A_{ii}$ , бо вони саме компенсують «власноенергетичні» члени в кулонівській взаємодії, як це вже з'ясувалось при розгляді рівнянь Фока.

<sup>1</sup> F. Bloch, Zs. f. Phys., 57, 545 (1929). Див. Г. Бете і А. Зоммерфельд, Електронная теория металлов, ОНТИ (1938), § 27.

$$E_a = -\kappa_a \int n^{1/3} dv, \quad (39.38)$$

а для повної енергії —

$$E = E_k + E_p + E_a. \quad (39.39)$$

Оскільки

$$\delta E_a = -\frac{4}{3} \kappa_a \int n^{1/3} \delta n dv,$$

ми одержуємо з варіаційного принципу рівняння

$$(V - V_0) e - \frac{5}{3} \kappa_k n^{2/3} + \frac{4}{3} \kappa_a n^{1/3} = 0. \quad (39.40)$$

Звідси випливає формула

$$n = \sigma_0 [(V - V_0 + \tau_0^2)^{1/2} + \tau_0]^3, \quad (39.41)$$

де

$$\tau_0 = \left( \frac{4\kappa_a^2}{15\kappa_k e} \right)^{1/2}.$$

Зауважимо, що при розв'язанні квадратного рівняння відносно  $n^{1/3}$  (39.40) треба, з огляду на додатну означеність густини  $n$ , обирати знак плюс перед коренем квадратним. У зв'язку з рівнянням Пуассона ми одержуємо рівняння Томаса—Фермі—Дірака:

$$\Delta (V - V_0 + \tau_0^2) = 4\pi\sigma_0 e [(V - V_0 + \tau_0^2)^{1/2} + \tau_0]^3. \quad (39.42)$$

Запровадження обмінної енергії є необхідним для більш-менш послідовної теорії. Дійсно, у нульовому наближенні повну хвильову функцію системи, яка складається з розглянутих двох груп електронів, можна записати так<sup>1</sup>:

$$\psi = \psi_a^{(1)} \cdot \psi_a^{(2)} \quad (N \text{ парне число}) \quad (39.43)$$

$$\psi_a^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{N}{2}\right)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) \psi_1(2) \dots \psi_1\left(\frac{N}{2}\right) \\ \dots \dots \dots \\ \psi_{\frac{N}{2}}(1) \psi_{\frac{N}{2}}(2) \dots \psi_{\frac{N}{2}}\left(\frac{N}{2}\right) \end{vmatrix} \quad (39.44)$$

$$\psi_a^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{N}{2}\right)!}} \begin{vmatrix} \psi_1\left(\frac{N}{2}+1\right) \psi_1\left(\frac{N}{2}+2\right) \dots \psi_1(N) \\ \dots \dots \dots \\ \psi_{\frac{N}{2}}\left(\frac{N}{2}+1\right) \psi_{\frac{N}{2}}\left(\frac{N}{2}+2\right) \dots \psi_{\frac{N}{2}}(N) \end{vmatrix}. \quad (39.45)$$

де індивідуальні функції є функціями лише координат центрів ваги електронів. Звідси ми бачимо, що імовірність того, що два електрони з паралельними спінами будуть в одному і тому самому місці, дорівнює нулеві; тобто електрони з паралельними спінами відштовхуються. Це

<sup>1</sup> В. А. Фок, Zs. f. Phys., 61, 126 (1930).

відштовхування є додатковим до «звичайного» електростатичного і, як ми зазначали, є наслідком квантовомеханічної трактовки. Отже, обмінна енергія повинна зменшувати електростатичну енергію, порівнюючи з тою, яка була б при рівномірному розподілі електронів з паралельними спінами<sup>1</sup>.

Зв'язок обмінних членів з кореляцією ілюструється рисунком 29, на якому зображена відносна імовірність перебування двох електронів з сукупності  $n$  вільних електронів на віддалі  $r$  один від одного ( $r_s$  — радіус сфери, рівної об'єму, що припадає на один електрон, спіни паралельні).

В розглядуваному наближенні електрони з антипаралельними спінами належали до різних квазінезалежних груп. Але в наступному наближенні це положення повинно змінитись.

Наше вихідне мультиплікативне наближення, яке зводить проблему  $N$  електронів до одноелектронних проблем, містить у собі недолік, який не дає можливості правильно врахувати кореляцію в русі електронів.

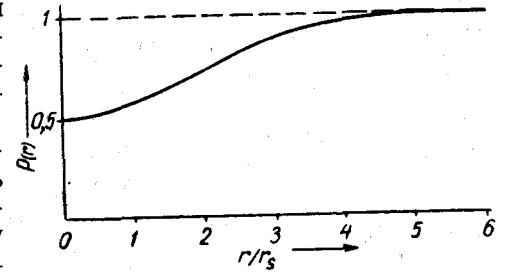


Рис. 29.

У методі Хартрі імовірність перебування електрона в даному місці визначається середнім розподілом заряду інших електронів, і кореляція, про яку йде мова, у ньому зовсім випадає. У методі Фока обмінні члени враховують кореляцію для електронів з паралельними спінами, але для електронів з антипаралельними спінами ефект кореляції не охоплюється.

Кореляційна поправка для електронів з антипаралельними спінами для моделі вільних електронів була досліджена Вігнером<sup>2</sup>, і відповідний енергетичний член в задовільному наближенні при великих густинах електронів має вигляд:

$$E_w = - \int g(n^{1/3}) ndv, \quad (39.46)$$

де

$$g(n^{1/3}) = \frac{\alpha_1 n^{1/3}}{\alpha_2 + n^{1/3}}, \quad \alpha_1 = 0,05647 \frac{e^2}{a_H}, \quad \alpha_2 = 0,1216 \frac{1}{a_H}.$$

Взагалі кажучи, проблеми кореляції дуже складні і кореляції обох типів не є незалежними. Обмінні члени повинні бути зменшені за величиною, бо кореляція в положеннях електронів з антипаралельними спінами впливає на кореляцію електронів з паралельними спінами, і навпаки.

Врахування «кореляційної енергії» в статистичній теорії є, таким чином, складним<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Взагалі кажучи, знак обмінного інтеграла залежить від конкретного виду індивідуальних функцій (див. далі), але коли всі індивідуальні функції є розв'язками одної і той самої задачі на власні значення, як це має місце в нашому випадку, коли взаємодія є збуренням і ми оперуємо функціями вільних електронів, він завжди додатний.

<sup>2</sup> E. Wigner, Phys. Rev., 46, 1002 (1934); Trans. Far. Soc., 34, 678 (1938); див. також E. Wigner, F. Seitz, Phys. Rev., 46, 509 (1934); Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, ГИТТЛ (1940), § 76.

<sup>3</sup> Пряме врахування  $E_w$  вперше запроваджено у статистичній теорії атомів Гамбошем (P. Gombás, Zs. f. Phys., 121, т. 23 (1943)).

Систематичний виклад статистичної теорії виходить за межі наших можливостей і може бути знайдений у фундаментальній книзі П. Гамбоша<sup>1</sup>.

Повертаючись зараз до найпростішої форми теорії, а саме — до схеми Томаса—Фермі без урахування всіх кореляційних ефектів, розглянемо нейтральні атоми.

Вважаючи, що  $N$  електронів атома розподілені сферично-симетрично, ми можемо записати рівняння (39.22) так:

$$\frac{d^2(V - V_0)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}(V - V_0) = 4\pi\sigma_0 e (V - V_0)^{3/2}. \quad (39.47)$$

З формули (39.21) випливає, що при  $V = V_0$  густина електронів  $n = 0$ , таким чином, умова  $V = V_0$  визначає границю атома. Для нейтрального атома  $V_0 = 0$ , бо центральносиметричний розподіл зарядів з сумарним зарядом, рівним нулеві, не створює зовнішнього поля. Для іонів ми мали б додатне значення

$$V_0 = \frac{(Z - N)e}{r_0},$$

де  $r_0$  — граничний радіус іона.

Рівняння (39.47) для нейтрального атома можна переписати так:

$$\frac{d^2(rV)}{dr^2} = 4\pi\sigma_0 e \frac{1}{r^{1/2}} (rV)^{3/2}. \quad (39.48)$$

Якщо тепер ввести безрозмірну змінну

$$x = \frac{r}{\mu}, \quad (39.49)$$

де

$$\mu = \frac{1}{(4\pi\sigma_0)^{2/3} e Z^{1/3}} = \frac{0,8853 aH}{Z^{1/3}}, \quad (39.50)$$

а замість  $rV$  — безрозмірну функцію

$$\chi(x) = \frac{r}{Ze} V, \quad (39.51)$$

то рівняння Т. Ф. прийме вигляд

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{\chi^{3/2}}{x^{1/2}}. \quad (39.52)$$

З граничних умов для потенціалу  $V$

$$\lim_{r \rightarrow 0} (rV) = Ze, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} (rV) = 0$$

впливають умови для функції  $\chi$ :

$$\lim_{x \rightarrow 0} \chi = 1, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \chi = 0. \quad (39.53)$$

Для густини електронів в атомі матимемо формулу

$$n = \frac{Z}{4\pi\mu^3} \left(\frac{\chi}{x}\right)^{3/2}. \quad (39.54)$$

Рівняння (39.52) розв'язується чисельно і функція  $\chi(x)$  табулюється.

<sup>1</sup> П. Гамбош, Статистическая теория атома и ее применения. ИЛ, 1951.

У моделі Т. Ф. розподіл густини заряду в різних атомах є подібним, характеристичним параметром довжини є  $\mu$ . Можна твердити, таким чином, що більшість електронів в атомі з номером  $Z$  перебуває на віддалі від ядра порядку  $Z^{-1/3}$  (в атомних одиницях).

В теорії Т. Ф. «радіус» атома дорівнює безмежності, бо функція  $\chi$  обертається в нуль лише на безмежності, як впливає з граничних умов і нейтральності атома в цілому.

У наближенні Т. Ф. Д. маємо інше положення. З формули (39.41) видно, що  $n$  ніде в нуль не обертається, тому повинна існувати скінченна границя атома з радіусом  $r_0$ , на якій гранична густина є скінченною, а поза нею доозначена як тотожний нуль. За Іенсенем<sup>1</sup> граничний радіус  $r_0$  та гранична густина  $n(r_0)$  визначаються з умови  $\frac{dE}{dr_0} = 0$ , а  $E$  в теорії Т. Ф. Д. визначається формулою (39.39) і в теорії Т. Ф. формулою (39.16), де інтегрування ведуться по сфері радіуса  $r_0$ .

На рис. 30 подане порівняння статистичного радіального розподілу електронів  $D = 4\pi nr^2$  в атомі аргону за Томасом—Фермі (крива А) та Ленцем і Іенсенем (Т. Ф. Д.) (крива В) з розподілом за Хартрі (крива С). Тут  $r$  задано в одиницях  $a_H$ , а  $D$  в одиницях  $1/a_H$ .

Рівняння Томаса—Фермі стає непридатним на дуже малих і дуже великих віддалях від ядра, у зв'язку з тим, що на цих віддалях не виконуються умови, необхідні для законності квазікласичного наближення, яке лежить в основі статистичного методу. Легко бачити, що чим більше  $Z$ , тим більш точним є метод.

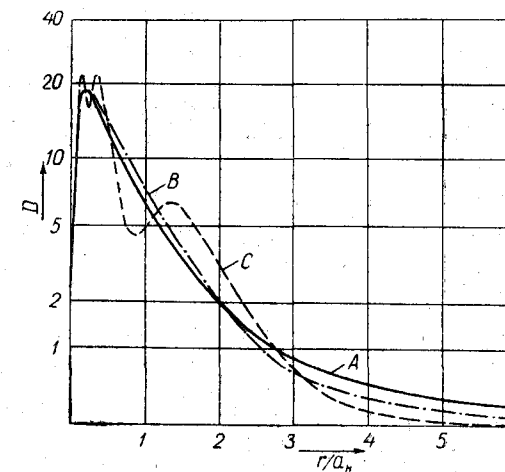


Рис. 30.

#### § 40. Заключні зауваження до теорії атомів

Досі при розгляді атомних рівнів ми вважали ядро атома нерухомим. В дійсності рух ядра треба враховувати і відповідні поправки внести в попередні розрахунки.

##### Врахування руху ядра

Нехай маса ядра  $M$  та координати його —  $x_0, y_0, z_0$ . Координати  $n$  електронів атома позначимо, відповідно,  $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$ . Запровадимо координати центра ваги системи

$$X = \frac{1}{M + nm} (Mx_0 + mx_1 + \dots + mx_n) \quad (40.1)$$

і, відповідно,  $Y, Z$  та відносні координати електронів

<sup>1</sup> Н. Jensen, Zs. f. Phys., 93, 232 (1935). Див. П. Гамбош, Статистическая теория атома и ее применения.

$$\xi_i = x_i - x_0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (40.2)$$

і, відповідно,  $\eta_i$  та  $\zeta_i$ . Легко бачити, що

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial X} \frac{m}{M+nm} + \frac{\partial}{\partial \xi_i} \quad (i = 1, \dots, n), \quad (40.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_0} = \frac{\partial}{\partial X} \frac{M}{M+nm} - \frac{\partial}{\partial \xi_1} - \dots - \frac{\partial}{\partial \xi_n}. \quad (40.4)$$

У загальне рівняння Шредінгера, в якому врахований рух ядра, входить такий вираз ( $x$  — частина оператора кінетичної енергії системи):

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \dots + \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} \right) = \\ & = -\frac{\hbar^2}{2(M+nm)} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i,k} \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_k}. \end{aligned} \quad (40.5)$$

Відокремлюючи рух центра ваги за загальним методом, ми одержимо рівняння Шредінгера

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i,k=1}^n \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_k} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i \partial \eta_k} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_k} \right) + E - V \right] \Phi = 0. \quad (40.6)$$

Другий член в лівій частині рівняння є шуканою поправкою на рух ядра і приводить до поправки до власного значення енергії, пропорційної до  $m/M$ .

Одержане рівняння легко перетворити, розбиваючи суму у другому члені окремо на частини з  $i=k$  та  $i \neq k$  та вводячи ефективну масу електрона

$$\mu = \frac{mM}{M+m}, \quad (40.7)$$

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_i \Delta_i + \frac{\hbar^2}{M} \sum_{i < k} \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_k} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i \partial \eta_k} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_k} \right) + E - V \right] \Phi = 0. \quad (40.8)$$

Ми бачимо, що врахування руху ядра змінює розглянуте раніше рівняння Шредінгера для багатоелектронного атома так, що замість маси електрона  $m$  з'являється «ефективна» маса  $\mu$  та новий член рівняння, який можна трактувати як збурення. Цей член змінює енергію атома на величину

$$\Delta E_2 = -\frac{\hbar^2}{M} \sum_{i < k} \int \bar{\Phi} \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_k} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i \partial \eta_k} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_k} \right) \Phi d\tau. \quad (40.9)$$

Для одноелектронних атомів (наприклад, для атома водню)  $\Delta E_2$  відсутнє і відмінність від рівняння, з яким ми працювали раніше, полягатиме лише в тому, що замість маси електрона  $m$  буде фігурувати  $\mu$ , яке має зміст приведеної маси системи електрон—ядро. Отже, врахування руху ядра в теорії водню полягатиме в тому, що для енергії атомного стану, записаної у «рідбергах», треба замість сталої Рідберга для нескінченної маси ядра  $R_\infty$  покласти число Рідберга для скінченної маси ядра

$$R_M = R_\infty \frac{M}{M+m} \approx R_\infty \left( 1 - \frac{m}{M} \right), \quad (40.10)$$

інакше кажучи, до терма, обчисленого для нерухомого ядра  $E_\infty$ , треба додати поправку

$$\Delta E_1 = -\frac{m}{M} E_\infty. \quad (40.11)$$

При цьому частоти всіх спектральних ліній атома зменшуються в однаковому відношенні:  $\left( 1 - \frac{m}{M} \right)$ .

Поправка  $\Delta E_2$ , яка виникає для атомів з кількома електронами, є різною для різних станів. Коли б електрони рухались цілком незалежно один від одного і власна функція атома була просто добутком «індивідуальних» функцій  $\psi_i(i)$

$$\Phi = \prod_{i=1}^n \psi_i(i), \quad (40.12)$$

то  $\Delta E_2$  дорівнювало би нулеві. Дійсно, вираз (40.9) в атомних одиницях після інтегрування по частинах записується так:

$$\Delta E_2 = \frac{m}{M} \sum_{i < k} \int (\vec{\nabla}_i \bar{\Phi} \vec{\nabla}_k \Phi) d\tau, \quad (40.13)$$

а підстановка (40.12) дає

$$\Delta E_2 = \frac{m}{M} \sum_{i < k} \int d\tau_i \bar{\psi}_i \vec{\nabla}_i \psi_i \int d\tau_k \bar{\psi}_k \vec{\nabla}_k \psi_k = 0, \quad (40.14)$$

бо середнє значення імпульсу зв'язаного електрона в довільному напрямку  $x$

$$\int \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x} d\tau$$

дорівнює нулеві.

Отже,  $\Delta E_2$  зв'язане з кореляцією в русі електронів. Цей зв'язок легко пояснюється. Якби електрони рухалися в однаковому напрямку, то для зрівноважування руху електронів ядро повинно було би рухатись швидше ніж тоді, коли рух електронів є незалежним або, наприклад, попарно протилежним.

Кореляція в русі електронів, як ми зазначали раніше, виникає з двох причин: в зв'язку з принципом Паулі (обмінний ефект) та через електростатичну взаємодію («кореляційний» ефект). Вклад другого ефекту є малим порівнюючи з першим, і вони взагалі взаємно зв'язані.

Ми зупинимось лише на ефекті обміну, нехтуючи «кореляційним» ефектом<sup>1</sup>. Розглянемо атом гелію і запишемо:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(1) \psi_2(2) \pm \psi_2(1) \psi_1(2)), \quad (40.15)$$

де  $\psi_1$  та  $\psi_2$  можна вважати визначеними за методом Хартрі.

Підстановка (40.15) у (40.13) приводить до формули

<sup>1</sup> Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, ОНТИ (1935), §§ 17, 21.

$$\Delta E_2 = \frac{m}{M} \int \vec{\nabla} \bar{\psi}_1(1) \cdot \bar{\psi}_2(2) [\psi_1(1) \vec{\nabla} \psi_2(2) \pm \psi_2(1) \vec{\nabla} \psi_1(2)] d\tau_1 d\tau_2, \quad (40.16)$$

звідки, враховуючи, що

$$\int \psi \vec{\nabla} \bar{\psi} d\tau = 0,$$

одержуємо

$$\Delta E_2 = \pm \frac{m}{M} \left| \int \vec{\nabla} \bar{\psi}_1 \cdot \psi_2 d\tau \right|^2, \quad (40.17)$$

де верхній знак належить до парагелію, а нижній до ортогелію.

Вираз (40.17) формально визначає імовірність оптичного (дипольного) переходу з одного зайнятого електронного стану до іншого. Таким чином, поправка  $\Delta E_2$  додається лише тоді, коли обидва зайняті електронні стани комбінують один з одним.

Ми бачимо, що у випадку гелію енергія паратерма зростає, а ортогелію зменшується. Це можна інтерпретувати так, що в парастанах обидва електрони в основному рухаються в однаковому напрямку, а в ортостанах навпаки.

Знайдена поправка практично важлива для визначення ефекту ізотопії в спектрах, оскільки поправка на масу для різних ізотопів є різною<sup>1</sup>.

#### Періодична система елементів Менделєєва

Викладені у попередніх параграфах правила систематики атомних спектрів, сформульовані на основі прийнятих наближень, можна доповнити емпіричним правилом Гунда<sup>2</sup>.

Справа в тому, що енергії атомних термів з різними  $L$  та  $S$  при однаковій електронній конфігурації є різними. Ця відміна обумовлена електростатичною взаємодією електронів. Правило Гунда дає якісну характеристику взаємного розташування таких термів. Мінімальною енергією володіє терм з найбільшим можливим при даній електронній конфігурації значенням  $S$  та найбільшим, можливим при даному  $S$ , значенням  $L$ . Вимога максимальності  $S$  зв'язана з кореляцією в русі електронів, яка приводить до зменшення енергії електростатичного відштовхування.

Загальні положення систематики атомних спектрів дозволяють розглянути закономірності в послідовному заповненні оболонок атомів і з'ясувати природу періодичного закону Менделєєва. Для цього ми будемо розглядати електрони в атомі як квазінезалежні (наближення центрального поля) і приймемо, що кожний наступний елемент відрізняється від попереднього тим, що до ядра атома додається один протон (і відповідна кількість нейтронів), тобто заряд ядра збільшується на одиницю, та до електронної хмари атома додається один електрон. Кожний електрон в атомі ми можемо, в наближенні центрального поля, характеризувати квантовими числами  $n, l, m, m_s$ , де  $n = 1, 2, \dots; l \leq n - 1; m = 0, \dots, \pm(l - 1), m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

У зв'язку з принципом Паулі в кожній електронній оболонці атома (яка визначається квантовим числом  $n$ ) може бути максимум

<sup>1</sup> Див. докладніше Г. Бете, *loc. cit.*, § 21 с. випадок ізотопів Li, а також Е. Кондон і Г. Шортлі, *loc. cit.*, гл. XVIII.

<sup>2</sup> F. Hund, *Linienspektren und periodisches System*, Berlin (1927); *Zs. f. Phys.* 33, 245 (1925).

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2 \quad (40.18)$$

електронів, які можна розмістити в  $n$  групах з максимальним числом  $2(2l+1)$  в кожній.

Вживаючи рентгеноскопічне позначення термів, будемо говорити так. При  $n = 1$  ми маємо  $K$ -оболонку з максимальним числом електронів, рівним 2.  $K$ -оболонка є заповненою у атома гелію (ми маємо на увазі нормальні стани атомів), і в першому періоді періодичної системи є лише два атоми: H та He. З атома Li починає заповнюватись  $L$ -оболонка ( $n = 2$ ), у якій є два  $s$ -електрони та  $2(2 \cdot 1 + 1) = 6$   $p$ -електронів; заповнення  $8$ -електронної  $L$ -оболонки здійснюється у Ne, яким закінчується другий період системи. Наступна  $M$ -оболонка ( $n = 3$ ) містить всього 18 станів (у згоді з (40.18)). Сукупність станів з  $l = 0$  та  $l = 1$ , аналогічна  $L$ -оболонці, є заповненою у Ar, на якому закінчується третій період. В наступному елементі  $K$  ми маємо не продовження заповнення  $M$ -оболонки, а початок заповнення наступної  $N$ -оболонки ( $n = 4$ ). Завдяки неодноразово підкреслюваному раніше факту залежності енергії від обох квантових чисел  $n$  та  $l$ , ми маємо тут, що  $E_{40} < E_{32}$  і одержуємо структуру, подібну до Na.

Деякі властивості атомів і передусім їх хімічні властивості залежать від структури периферії електронної хмари. Закон періодичності хімічних властивостей елементів Менделєєва безпосередньо зв'язаний з однаковою структурою зовнішніх електронних оболонок відповідних атомів. Атоми інертних газів: Ne, Ar, Kr, Xe, Rn мають однакові зовнішні оболонки по 8 електронів. Ці конфігурації є стійкими, що обумовлює їх хімічну інертність. У випадку гелію ми теж маємо стійку конфігурацію, але з двома електронами.

Лужні метали мають один  $s$ -електрон поза оболонкою інертного газу (терм  $^2S_{1/2}$ ), лужно-земельні метали мають два електрони поза оболонкою інертного газу.

З ходу ефективної потенціальної енергії для електронів в різних станах в тяжких атомах впливає, що в  $s$ - та  $p$ -станах електрони в середньому перебувають на однаковій віддалі від ядра, у випадку  $d$ - і особливо  $f$ -станів електрон перебуває головним чином ближче до ядра, ніж у  $s$  і  $p$ -станах. У зв'язку з цим при заповненні  $4f$ -станів у так званих рідкоземельних елементів периферія атома визначається в основному попередньо заповненими станами і додаткові  $4f$  електрони практично не змінюють хімічних властивостей. Це пояснює хімічну подібність всіх рідкоземельних елементів. Група рідкоземельних елементів, яка починається з La (лантаніди), теж характеризується порушеннями послідовності в заповненні оболонок у зв'язку з конкуренцією між станами  $4f, 5d$  та  $6s$ .

Група, дещо подібна до рідкоземельної, починається з Ac (актиніди). Вона суттєво доповнена за останні роки новими трансурановими елементами (див. таблицю елементів). Просте застосування методу Томаса—Фермі може нам дозволити визначити атомні номери елементів, у яких вперше з'являються електрони з відповідним  $l$ <sup>1</sup>. Відомо, що  $p$ -електрони з'являються вперше у В ( $Z = 5$ ),  $d$ -електрони — у Sc ( $Z = 21$ ), а  $f$ -електрони — у Ce ( $Z = 58$ ). Дійсно, ефективну потенціальну енергію електрона з квантовим числом  $l$  можна записати так:

<sup>1</sup> Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Квантовая механика*, § 70.

$$U_l(r) = -V(r) + \frac{\hbar^2(l + 1/2)^2}{2r^2 m}, \quad (40.19)$$

де  $V(r)$  є потенціалом Томаса—Фермі, а у другому члені у згоді з квазікласичним наближенням покладено  $(l + 1/2)^2$  замість  $l(l + 1)$  (див. (21.30)). Повна енергія електрона, зв'язаного в атомі, повинна бути від'ємною, тому  $U_l(r)$  не може бути додатньою для всіх  $r$ .

Якщо зафіксувати  $l$  і змінювати  $Z$ , то виявиться, що при малих  $Z$  для всіх  $r$   $U_l(r) > 0$ , але зі збільшенням  $Z$  настане момент, коли крива  $U_l(r)$  дотикається осі абсцис, а при більших  $Z$  вже матимемо область, де  $U_l(r) < 0$ . Таким чином, умова появи електрона з даним  $l$  буде мати вигляд

$$\begin{cases} U_l(r) = 0 \\ \frac{dU_l(r)}{dr} = 0. \end{cases} \quad (40.20)$$

Підставляючи в ці рівняння вираз для  $U_l(r)$ , в якому  $V(r)$  задається формулою (39.51), ми одержимо систему умов, записану через функцію  $\chi(x)$ , з якої випливає рівняння для  $\chi$ :

$$\frac{d\chi(x)}{dx} = -\frac{\chi(x)}{x}. \quad (40.21)$$

Знаючи розв'язок рівняння Томаса—Фермі, можна чисельно розв'язати (40.21) і знайти  $x$ . Після цього з одного з рівнянь системи умов (40.20) обчислюється відповідне  $Z$  як функція від  $l$ . Наближено одержується

$$Z = 0,155(2l + 1)^2. \quad (40.22)$$

Коли покласти замість коефіцієнта 0,155 множник 0,17, ми одержимо формулу, яка при умові заокруглення чисел до найближчого цілого дає точні результати.

#### Рентгенівські спектри

Характеристичні спектри рентгенівських променів виникають внаслідок переходів між сильно збудженими станами атомів, які відповідають конфігураціям, де з одної з внутрішніх заповнених оболонок нормального стану атома електрон переведено у зовнішні оболонки. Ці збуджені стани атомів є квазістаціонарними, але з досить великим часом життя. Відповідні дискретні рівні називаються рентгенівськими термами.

Той факт, що рентгенівська спектроскопія має справу з кристалами, не має суттєвого значення, бо енергія в рентгенівському спектрі багато більша, ніж енергія взаємодії атомів кристала, і, отже, рентгенівський спектр кристала в першому наближенні можна розглядати як спектр, обумовлений окремими атомами.

Рентгенівські терми класифікують, зазначаючи, з якої оболонки усунено електрон, куди саме при цьому його переведено — не має практичного значення в першому наближенні.

Заповнена оболонка  $(n, l)$  має повний момент, рівний нулю. Після усунення з неї одного електрона вона набуває моменту  $j$ , який може приймати значення  $l \pm 1/2$ . Отже, рівні можна було би позначити відповідно символами:

$$1s_{1/2}, 2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, 3s_{1/2}, 3p_{1/2}, 3p_{3/2}, 3d_{3/2}, 3d_{5/2}, \dots$$

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

Періоди	Електронні шари	Групи елементів														
		-I R <sub>2</sub> O	-II RO	-III R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RH <sub>4</sub> IVRO <sub>2</sub>	RH <sub>3</sub> VR <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RH <sub>2</sub> VIRO <sub>3</sub>	RHVII R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	VIII	RO <sub>4</sub>	-O-					
1		H 1 1,0080														2 He
2		Li 3 6,940	Be 4 9,013	5	B 6 10,82	C 7 12,011	N 8 14,008	O 9 16,000	F 10 19,00							2 Гелій 10 Ne 20,183
3		Na 11 22,991	Mg 12 24,32	13	Al 14 26,98	Si 15 28,09	P 16 30,975	S 17 32,066	Cl 18 35,457							2 Месн 8 2 18 Ar 39,944
4		K 19 39,100	Ca 20 40,08	Sc 21 44,96	Ti 22 47,90	V 23 50,95	Cr 24 52,01	Mn 25 54,94	Fe 26 55,85	Co 27 58,94	Ni 28 58,69					2 16 8 8 2 Kr 36 83,8
5		Rb 37 85,48	Sr 38 87,63	Y 39 88,92	Zr 40 91,22	Nb 41 92,91	Mo 42 95,95	Tc 43 (99)	Ru 44 101,1	Rh 45 102,91	Pd 46 106,7					2 18 18 8 2 Xe 54 131,3
6		Cs 55 132,91	Ba 56 137,36	La 57*) 138,92	Hf 72 178,6	Ta 73 180,95	W 74 183,92	Re 75 186,31	Os 76 190,2	Ir 77 192,2	Pt 78 195,23					2 32 18 18 2 Rn 86 222
7		Fr 87 (223)	Ra 88 226,05	Ac 89 (227)	Th 90 232,05	Pa 91 231	U 92**) 238,07									
*)	Лантаниди	Ce 58 140,13	Pr 59 140,92	Nd 60 144,27	Pm 61 (145)	Sm 62 150,43	Eu 63 152,0	Gd 64 157,26	Tb 65 158,93	Dy 66 162,51	Ho 67 164,94	Er 68 167,27	Tm 69 168,94	Yb 70 173,04	Lu 71 174,99	
***)	Транс-уранові елементи	Np 93 (237)	Pu 94 (242)	Am 95 (243)	Cm 96 (245)	Bk 97 (249)	Cf 98 249	Es 99 (253)	Fm 100 (255)	Md 101 (256)	No 102 (253)					

Але прийняті позначення інші. Відповідно маємо:

$$K, L_I, L_{II}, L_{III}, M_I, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V, \dots$$

у згоді з застосованим раніше позначенням оболонок за головним квантовим числом  $n$ .

Зручно буває оперувати поняттям «дірки» замість того, щоб говорити про переходи електрона. Так  $K$ -серія рентгенівського спектра одержується при переходах з  $K$ -рівня на всі нижчі (з виконанням правил відбору  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta j = 0, \pm 1$ ). Лінія  $K_{\alpha_1}$  відповідає переходу з рівня  $K$  на рівень  $L_{III}$ . При цьому електрон з оболонки  $2p$  переходить у оболонку  $1s$ , тобто переходу  $K \rightarrow L$  відповідає перехід електрона з  $L$ -оболонки на  $K$ -оболонку. Зручно цю обернену відповідність для електрона замінити прямою для вакансії («дірки») — дірка переходить з  $K$ -оболонки до  $L$ -оболонки.

Якщо ми нехтуватимемо впливом зовнішніх електронів, ми одержимо теорію рентгенівських спектрів як теорію одноелектронних спектрів. «Квазіводнева» теорія з урахуванням екранування дає задовільні результати. У зв'язку з цим ми одержуємо залежність рентгенівських термів в першому наближенні лише від  $n$ , що ілюструється тим, що рівні з однаковим  $n$  є близькими і віддалені досить далеко від груп рівнів з іншими  $n$ . Врахування релятивістських ефектів приводить, так само як і в теорії водневих спектрів, до розщеплення рівнів з різними  $j$  ( $L_I$  та  $L_{II}$  від  $L_{III}$ ,  $M_I$  та  $M_{II}$  від  $M_{III}$  та  $M_{IV}$ ) — відповідно до релятивістських дублетів. Розділення рівнів з різними  $l$  при однакових  $j$  ( $L_I$  від  $L_{II}$ ,  $M_I$  від  $M_{II}$ ) відповідає дублетам центрального поля — дублетам екранування.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Більш докладну теорію рентгенівських спектрів див. Кондон и Шортли, loc. cit., гл. XII, § 9, 10. А. Зоммерфельд, Строение атома и спектры, I, гл. IV, V.



## Розділ XII

### МОЛЕКУЛИ

#### § 41. Адіабатичне наближення

Молекули та більш складні системи, включаючи кристали, є сукупностями електронів і ядер, що взаємодіють між собою. У деяких випадках, особливо в теорії кристалів, систему можна розглядати як сукупність електронів та атомних залишків, які складаються з ядер і міцно зв'язаних з ними внутрішніх електронів. Так чи інакше, послідовний розгляд складних атомних утворень веде нас до поділу системи на дві частини — легку підсистему, що складається з електронів, і важку підсистему атомних ядер чи додатних іонів. Саме той факт, що одна з підсистем є важкою у порівнянні з другою, дозволяє нам розвинути наближений підхід до розв'язування проблем опису стану багатоатомних систем.<sup>1</sup>

Розглянемо багатоатомну систему, яка складається з  $N$  «ядер» та  $l$  електронів, при умові врахування лише кулонівських взаємодій. Гамільтоніан такої системи матиме вигляд

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \Delta_{R_i} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^l \Delta_{r_j} + V(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N; \vec{r}_1 \dots \vec{r}_l), \quad (41.1)$$

де  $V$  — повна кулонівська енергія ядер та електронів. Введемо позначення

$$H_0(\vec{r}, \vec{\nabla}_r, \vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \Delta_{r_j} + V(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N; \vec{r}_1 \dots \vec{r}_l) \quad (41.2)$$

так, що

$$H = H_0 + T_N, \quad T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{M_i} \Delta_{R_i}.$$

Оскільки кінетична енергія ядер, репрезентована оператором  $T_N$ , завдяки великій масі ядер, звичайно мала, можна  $H_0$  тлумачити як нульове наближення до дійсного гамільтоніана і шукати розв'язок проблеми за теорією збурень, вважаючи  $T_N$  збуренням. Сам гамільтоніан  $H_0$  можна розглядати як гамільтоніан системи електронів при закріплених ядрах.

Приймемо за малий безрозмірний параметр величину

<sup>1</sup> Ми йдемо за викладом книги М. Борн і Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958, § 14, прилож. VII, VIII.

$$\kappa = \left(\frac{m}{M_0}\right)^{1/4}, \quad (41.3)$$

де  $M_0$  може бути будь-якою з мас ядер, наприклад найбільшою, або середнім значенням маси ядер. Покладемо далі

$$T_N = \kappa^4 H_1, \quad \text{де } H_1 = -\sum_i \frac{M_0}{M_i} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{R_i}; \quad (41.4)$$

тоді

$$H = H_0 + \kappa^4 H_1.$$

Рівняння Шредінгера має вигляд

$$(H - E)\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_l; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = 0.$$

Припустимо, що рівняння Шредінгера для електронного руху в полі фіксованих ядер

$$(H_0 - E^0)\varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{R}_1, \dots) = 0$$

розв'язане.  $E^0$  та  $\varphi$  залежать від координат ядер  $\vec{R}$ , як від параметрів:

$$E^0 = \Phi_n(\vec{R}), \quad \varphi = \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}),$$

де  $n$  — електронне квантове число.

Розглядаючи ці величини як відомі для деякої ядерної конфігурації  $\vec{R}^0$  та для всіх сусідніх, спробуємо розв'язати точне рівняння, припускаючи, що рух ядер обмежений малим оточенням  $\vec{R}_1^0, \dots, \vec{R}_N^0$  та що всі  $\vec{R} - \vec{R}^0$  можна вважати малими величинами. Відповідно покладемо

$$\vec{R}_i - \vec{R}_i^0 = \kappa \vec{u}_i, \quad (41.5)$$

де  $\vec{u}_i$  розглядатимемо як ядерні координати. Ми побачимо, що метод збурень може бути послідовно проведений лише при відповідному доборі конфігурації  $\vec{R}^0$ . Маючи на увазі, що далі ми діятимемо за теорією збурень, запишемо розклади:

$$\Phi_n(\vec{R}) = \Phi_n(\vec{R}^0 + \kappa \vec{u}) = \Phi_n^0 + \kappa \Phi_n^1 + \kappa^2 \Phi_n^2 + \dots \quad (41.6)$$

$$\varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) = \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}^0 + \kappa \vec{u}) = \varphi_n^0 + \kappa \varphi_n^1 + \kappa^2 \varphi_n^2 + \dots$$

Зауважимо, що величини зі значком 0 не залежать від  $\vec{u}$ , зі значком 1 — лінійні в  $\vec{u}$ , зі значком 2 — квадратичні і т. д. Запишемо далі:

$$H_0 = H_0(\vec{r}, \vec{\nabla}_r, \vec{R}) = H_0(\vec{r}, \vec{\nabla}_r, \vec{R}^0 + \kappa \vec{u}) = H_0^0 + \kappa H_0^1 + \kappa^2 H_0^2 + \dots, \quad (41.7)$$

де величини  $H_0^i$  є операторами по відношенню до координат електронів та однорідними функціями порядку  $r$  від  $\vec{u}$ . Підставляючи розклади у незбурене рівняння та прирівнюючи члени однакового порядку по  $\kappa$ , одержуємо систему

$$a) (H_0^0 - \Phi_n^0)\varphi_n^0 = 0,$$

$$\begin{aligned} \text{б)} (H_0^0 - \Phi_n^0) \varphi_n^1 &= - (H_0^1 - \Phi_n^1) \varphi_n^0, \\ \text{в)} (H_0^0 - \Phi_n^0) \varphi_n^2 &= - (H_0^1 - \Phi_n^1) \varphi_n^1 - (H_0^2 - \Phi_n^2) \varphi_n^0 \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (41.8)$$

Оскільки

$$\frac{\partial}{\partial R} = \frac{1}{\kappa} \frac{\partial}{\partial u},$$

то маємо, що оператор кінетичної енергії ядер складається лише з одного члена порядку  $\kappa^2$ :

$$T_N = \kappa^4 H_1 = \kappa^2 H_1^2, \quad (41.9)$$

де

$$H_1^2 = - \sum_i \left( \frac{M_0}{M_i} \right) \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{u_i}. \quad (41.10)$$

Отже, повний гамільтоніан  $H$  може бути записаний у формі розкладу

$$H = H_0^0 + \kappa H_0^1 + \kappa^2 (H_0^2 + H_1^2) + \kappa^3 H_0^3 + \dots \quad (41.11)$$

Різні коефіцієнти в розкладі по  $\kappa$  можна вважати величинами однакового порядку, якщо хвильова функція  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_p, \vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N)$  суттєво відмінна від нуля тільки в області, яка має однакову протяжність по  $\vec{u}$  та по  $\vec{r}$ . Припустимо, що це так, і будемо розв'язувати точне рівняння методом збурень.

Підставляючи

$$E = \Phi_n^0 + \kappa E_n^1 + \kappa^2 E_n^2 + \dots, \quad \psi = \varphi_n^0 + \kappa \varphi_n^1 + \kappa^2 \varphi_n^2 + \dots,$$

у точне рівняння Шредінгера, в якому  $H$  подане у вигляді розкладу (41.11), одержимо:

$$\begin{aligned} \text{а)} (H_0^0 - \Phi_n^0) \varphi_n^0 &= 0, \\ \text{б)} (H_0^0 - \Phi_n^0) \varphi_n^1 &= - (H_0^1 - E_n^1) \varphi_n^0, \\ \text{в)} (H_0^0 - \Phi_n^0) \varphi_n^2 &= - (H_0^1 - E_n^1) \varphi_n^1 - (H_0^2 + H_1^2 - E_n^2) \varphi_n^0 \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (41.12)$$

З (41.12а) випливає, що  $\varphi_n^0 = \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}^0)$  є розв'язком рівняння нульового наближення, але ми ще можемо помножити її на довільну функцію від  $\vec{u}$ , отже,

$$\psi_n^0(\vec{r}, \vec{u}) = \chi^0(\vec{u}) \varphi_n^0, \quad (41.13)$$

де  $\chi^0(\vec{u})$  визначиться з вищих наближень. Розглянемо тепер (41.12б). Умовою існування розв'язку, як відомо, є рівність

$$\int \bar{\varphi}_n^0 (H_0^1 - E_n^1) \varphi_n^0(\vec{r}, \vec{u}) d\vec{r} = \chi^0(\vec{u}) \int \bar{\varphi}_n^0(\vec{r}, \vec{R}^0) (H_0^1 - E_n^1) \varphi_n^0 d\vec{r} = 0.$$

З другого боку, помножуючи (41.8б) на  $\bar{\varphi}_n^0$  і інтегруючи по  $d\vec{r}$ , маємо

$$- \int \bar{\varphi}_n^0 (H_0^1 - \Phi_n^1) \varphi_n^1 d\vec{r} = \int \bar{\varphi}_n^0 (H_0^0 - \Phi_n^0) \varphi_n^1 d\vec{r} = \int \bar{\varphi}_n^1 (H_0^0 - \Phi_n^0) \varphi_n^0 d\vec{r} = 0.$$

Порівнюючи дві останні формули, ми одержимо, що

$$E_n^1 = \Phi_n^1.$$

Власні значення  $E$ , а значить і  $E_n^0, E_n^1, \dots$ , повинні бути сталими, не залежними від  $\vec{u}$ , в той час коли  $\Phi_n^1$  є лінійною однорідною функцією  $\vec{u}$ . Тому остання рівність може мати місце лише тоді, коли  $\Phi_n^1 \equiv 0$ . Отже,

$$\Phi_n^1 = \sum_{\lambda \neq 1} \left( \frac{\partial \Phi_n}{\partial R_\lambda} \right)_{\vec{R}^0} \vec{u}_\lambda \equiv 0,$$

тобто  $\vec{R} = \vec{R}^0$  повинно бути рівноважною конфігурацією, для якої

$$\left( \frac{\partial \Phi_n}{\partial R_i} \right)_{\vec{R}^0} = 0.$$

При такому виборі  $\vec{R}^0$  маємо  $E_n^1 = 0$ . Покладаючи  $E_n^1 = \Phi_n^1 = 0$  у (41.12б) та (41.8б) і порівнюючи результати, бачимо, що  $\chi^0(\vec{u}) \varphi_n^1(\vec{r}, \vec{u})$  є розв'язок неоднорідного рівняння (41.12б). До цього розв'язку можна додати загальний розв'язок відповідного однорідного рівняння і одержати загальний розв'язок

$$\psi_n^1 = \chi^0(\vec{u}) \varphi_n^1(\vec{r}, \vec{u}) + \chi^1(\vec{u}) \varphi_n^0(\vec{r}, \vec{R}^0), \quad (41.14)$$

де  $\chi^1$  — довільна функція від  $\vec{u}$ . Після підстановки цих результатів у (41.12в) одержимо рівняння:

$$(H_0^0 - \Phi_n^0) \varphi_n^2 = - H_0^1 \chi^0 \varphi_n^1 - (H_0^2 + H_1^2 - E_n^2) \chi^0 \varphi_n^0 - H_0^1 \chi^1 \varphi_n^0.$$

Віднімемо від нього рівняння (41.8б), помножене зліва на  $\chi^1$ , та (41.8в), помножене на  $\chi^0$ . Пам'ятаючи, що  $H_0^1$  не діє на  $\vec{u}$ , можна тоді одержати рівняння

$$(H_0^0 - \Phi_n^0) (\varphi_n^2 - \chi^0 \varphi_n^2 - \chi^1 \varphi_n^1) = - (H_1^2 + \Phi_n^2 - E_n^2) \chi^0 \varphi_n^0. \quad (41.15)$$

Умова існування розв'язку дає співвідношення

$$\int \bar{\varphi}_n^0 (H_1^2 + \Phi_n^2 - E_n^2) \chi^0 \varphi_n^0 d\vec{r} = 0,$$

або, оскільки  $(H_1^2 + \Phi_n^2 - E_n^2)$  не залежить від  $\vec{r}$ ,

$$(H_1^2 + \Phi_n^2 - E_n^2) \chi^0(\vec{u}) = 0. \quad (41.16)$$

Якщо наближення припинити на цьому місці, то одержане рівняння визначає рух ядер. Коли помножити це рівняння на  $\kappa^2$ , то  $\kappa^2 H_1^2$  визначає кінетичну енергію ядер,  $\kappa^2 \Phi_n^2$  відіграє роль потенціальної енергії, а  $\kappa^2 E_n^2$  є відповідним власним значенням. Оскільки  $\Phi_n^2(\vec{u})$  є однорідною квадратичною функцією ядерних координат, розв'язок цього рівняння описує гармонічні коливання ядер. Це наближення зветься гармонічним. В такому наближенні хвильова функція системи визначається лише в нульовому порядку:  $\chi^0(\vec{u}) \varphi_n^0(\vec{r}, \vec{R}^0)$ . Власне значення є сумою власного значення  $\Phi_n^0(\vec{R}^0)$  для електронної підсистеми (з ядрами закріпленими у рівноважній конфігурації  $\vec{R}^0$ ) та енергії коливання ядер при ефективному потенціалі  $\Phi_n^2(\vec{u})$ .

Гармонічне наближення дає просту картину руху системи: ядра

рухаються у відповідності до деякого ефективного потенціалу, а електрони рухаються так, ніби ядра фіксовані у конфігурації  $\vec{R}^0$ ; вплив електронів на ядра проявляється лише в тому, що ефективна потенціальна функція для ядер залежить від електронного квантового числа  $n$ . При врахуванні вищих наближень важливо знати, доки зберігається проста картина гармонічного наближення. Можна показати дальшим обчисленням, що член другого порядку в хвильовій функції має вигляд

$$\psi_n^2(\vec{r}, \vec{u}) = \chi^0 \varphi_n^2(\vec{r}, \vec{u}) + \chi^1(\vec{u}) \varphi_n^1(\vec{r}, \vec{u}) + \chi^2(\vec{u}) \varphi_n^0(\vec{r}, \vec{R}^0), \quad (41.17)$$

а  $\chi^1$  та  $\chi^2$  задовольняють рівняння

$$(H_1^2 + \Phi_n^2 - E_n^2) \chi^1 = -(\Phi_n^3 - E_n^3) \chi^0, \quad (41.18)$$

$$(H_1^2 + \Phi_n^2 - E_n^2) \chi^2 = -(\Phi_n^3 - E_n^3) \chi^1 - (\Phi_n^4 + C - E_n^4) \chi^0,$$

де

$$C = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \left( \frac{M_0}{M_i} \right) \int \varphi_n^0 \Delta_{u_i} \varphi_n^2 d\vec{r}$$

є константа, оскільки  $\Phi_n^2$  — квадратична функція ядерних координат. Таким чином, якщо обмежити наближення членом другого порядку, то

$$\psi_n(\vec{r}, \vec{u}) = \varphi_n^0 + \chi \varphi_n^1 + \chi^2 \varphi_n^2 = \chi^0 \{ \varphi_n^0 + \chi \varphi_n^1(\vec{r}, \vec{u}) + \chi^2 \varphi_n^2(\vec{r}, \vec{u}) \} + \chi \chi^1 \{ \varphi_n^0 + \chi \varphi_n^1(\vec{r}, \vec{u}) \} + \chi^2 \chi^2 \varphi_n^0. \quad (41.19)$$

Додаючи члени вищого порядку до розкладу  $\varphi_n$ , ми з тим самим ступенем точності можемо записати:

$$\psi_n(\vec{r}, \vec{u}) = (\chi^0(\vec{u}) + \chi \chi^1(\vec{u}) + \chi^2 \chi^2(\vec{u})) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}). \quad (41.20)$$

Ця хвильова функція має просту інтерпретацію. Перший множник описує рух ядер, а другий показує, що під час руху ядер електрони рухаються так, ніби ядра закріплені у своїх миттєвих положеннях. Електрони адіабатично йдуть слідом за рухом ядер. При адіабатичному русі електрон не переходить з одного стану в інший, а сам електронний стан поступово «деформується» внаслідок зміщення ядер. Розглянуте нове наближення зветься адіабатичним.

В адіабатичному наближенні, так само як у гармонічному, існує ефективна потенціальна функція для руху ядер. Можна переконатися в тому, що три рівняння для  $\chi^0$ ,  $\chi^1$  та  $\chi^2$  збігаються з рівняннями, які одержуються при застосуванні методу збурень до системи з гамільтоніаном вигляду

$$H_1^2 \left( \frac{\partial}{\partial \vec{u}} \right) + \Phi_n^2(\vec{u}) + \chi \Phi_n^3(\vec{u}) + \chi^2 [\Phi_n^4(\vec{u}) + C].$$

Якщо помножити цей вираз на  $\chi^2$ , то  $\chi^2 H_1^2$  визначить кінетичну енергію, а

$$\chi^2 \Phi_n^2(\vec{u}) + \chi^3 \Phi_n^3(\vec{u}) + \chi^4 [\Phi_n^4(\vec{u}) + C]$$

може вважатися ефективною потенціальною енергією руху ядер. Різні важливі властивості кристалів можуть бути з'ясовані у припущенні, що ядра рухаються у відповідності з такою потенціальною функцією.

Як тільки ми просунемось далі другого наближення у хвильовій функції (або далі членів четвертого порядку у гамільтоніані), прості риси гармонічного та адіабатичного наближень зникають. Не можна вже формально розглядати динаміку ядер на основі потенціальної функції, що містить  $\chi^5$  і вищі степені  $\chi$ .

#### Розширення адіабатичної моделі

Нами було показано методами теорії збурень, що адіабатичне наближення є законним до членів четвертого порядку по  $\chi$  включно. Зауважимо, однак, що адіабатична модель має більш широку область застосування. Розглянемо другий метод, який приводить до того самого практичного результату, з тою зміною, що роль потенціальної енергії ядер відіграє вже не власне значення електронного стану, а дещо інша величина<sup>1</sup>. Цей новий метод має ту перевагу, що приводить до системи рівнянь для всіх електронних станів, яка строго описує зв'язок електронного та ядерного рухів.

Повний гамільтоніан має вигляд

$$H = T_N + T_E + V(\vec{r}, \vec{R}), \quad (41.21)$$

а гамільтоніан, який відповідає закріпленню ядер,—

$$H^0 = T_E + V(\vec{r}, \vec{R}). \quad (41.22)$$

Нехай задача з цим гамільтоніаном

$$(H^0 - \Phi_n(\vec{R})) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (41.23)$$

є розв'язаною.  $\Phi_n(\vec{R})$  та  $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$  виражають енергію та хвильову функцію електронної підсистеми в стані  $n$  для фіксованої конфігурації ядер  $\vec{R}$ .

Будемо шукати розв'язок рівняння Шредінгера

$$(H - E) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (41.24)$$

у вигляді розкладу

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \psi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}). \quad (41.25)$$

Підставляючи цей розклад у рівняння (41.24) та помножуючи його на  $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$ , одержимо після інтегрування по  $d\vec{r}$ , маючи на увазі, що  $T_N = \frac{1}{2} \sum_n \vec{P}_n^2 / M_n$ ,

$$(T_N + \Phi_n(\vec{R}) - E) \psi_n(\vec{R}) + \sum_{n'} C_{nn'}(\vec{R}, \vec{P}) \psi_{n'}(\vec{R}) = 0, \quad (41.26)$$

де

$$C_{nn'} = \sum_k \frac{1}{M_k} (A_{nn'}^k \vec{P}_k + B_{nn'}^k) \quad (41.27)$$

<sup>1</sup> М. Вогп, Gött. Nachr. math. phys. Kl., I (1951).

$$A_{nn'}^k(\vec{R}) = \int \bar{\varphi}_n(\vec{r}, \vec{R}) \vec{P}_k \varphi_{n'}(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r}$$

$$B_{nn'}^k(\vec{R}) = \frac{1}{2} \int \bar{\varphi}_n(\vec{r}, \vec{R}) P_k^2 \varphi_{n'}(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r}. \quad (41.28)$$

Розглянемо діагональні елементи цих матриць. Для стаціонарних станів функції розкладу  $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$  можна завжди обрати дійсними, тоді

$$A_{nn}^k(\vec{R}) = -\frac{i\hbar}{2} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_k} \int \varphi_n^2(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = 0,$$

якщо  $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$  нормовані для всіх  $\vec{R}$ . Таким чином,  $C_{nn}$  не залежить від диференціального оператора  $\vec{P}_k$  і є оператором множення на функцію від  $\vec{R}$ . Можна тепер (14.26) записати так:

$$(T_N + V_n(\vec{R}) - E) \psi_n(\vec{R}) + \sum_{n'} C_{nn'}(\vec{R}, \vec{P}) \psi_{n'}(\vec{R}) = 0, \quad (41.29)$$

де

$$V_n(\vec{R}) = \Phi_n(\vec{R}) + \sum_k \frac{1}{M_k} B_{nn}^k. \quad (41.30)$$

Саме ця величина, а не  $\Phi_n(\vec{R})$  відіграє роль потенціальної енергії, якщо можна знехтувати зв'язком між різними електронними станами, який описується сумою:  $\sum_{n'} C_{nn'} \psi_{n'}$ . Дійсно, у припущенні дуже слабого

зв'язку електронних станів рівняння, що описує рух ядер, має вигляд

$$(T_N + V_n(\vec{R}) - E) \psi_n(\vec{R}) = 0. \quad (41.31)$$

При яких умовах параметри зв'язку  $C_{nn'}$  всі будуть малими, не можна з'ясувати у загальному вигляді. Навіть коли вони не дуже малі, їх вплив буде малим, якщо розглядуваний електронний стан  $n$  відділений від усіх інших широкою щільною. У цьому можна переконатись, застосовуючи метод збурень. Таке положення реалізується для діелектриків та напівпровідників, молекули яких перебувають в основному стані. При цьому нульовим наближенням є негармонічні коливання ядер з потенціальною енергією  $V_0(\vec{R})$ , а зв'язок з вищими електронними станами може бути розрахований з (41.29) методом збурень. Для металів, де електронні стани утворюють квазінепереривну множину,  $\sum_{n'} C_{nn'} \psi_{n'}(\vec{R})$  не можна розглядати як мале збурення. Ця сума переходить у відповідний інтеграл, і рівняння (41.29) стає інтегро-диференціальним рівнянням, яке строго описує зв'язок між електронним та ядерним рухами.

Коли розглядуваною системою є молекула, обчислення ядерних функцій в прийнятому наближенні спрощується тим, що відповідна ефективна потенціальна енергія залежатиме лише від взаємних віддалей і не залежатиме від положення центра ваги молекули та її орієнтації в просторі. Внаслідок цього ядерну функцію молекули можна розбити на три множники: власну функцію руху центра ваги, залежну від 3 координат центра ваги, власну функцію обертання, яка залежить від координат, що визначають орієнтацію молекули в просторі

(для молекули з числом ядер, більшим ніж два ( $N \geq 3$ ) такими координатами є три ейлерові кути; для двоатомної молекули її вісь визначається лише двома кутами), і, нарешті, власну функцію коливань, яка залежить від  $3(N-2)$  відносних координат, коли  $N \geq 3$ , та від одної взаємної віддалі  $R$  для двоатомної молекули.

Адіабатичне наближення дозволяє розглядати проблеми для багатоатомних систем, зокрема для молекул, в три етапи. Першим етапом є розв'язання електронної задачі, у якій ми досліджуємо рух електронів в полі фіксованих «ядер». На другому етапі ми окремо вивчаємо рух ядер, а на останньому — враховуємо взаємний зв'язок руху електронів та ядер. У багатьох випадках ця остання задача може бути розв'язана в межах теорії збурень.

## § 42. Теорія молекул. Молекула водню. Гомеоплярний зв'язок

Розв'яжемо зараз електронну задачу для молекули водню  $H_2$ , розглядаючи рух електронів в полі двох нерухомих ядер, що перебувають на взаємній віддалі  $R$ , враховуючи лише кулонівські взаємодії. Обмежимо розгляд молекулою водню у нормальному стані. Тобто будемо вважати, що при  $R \rightarrow \infty$  наша система зводиться до двох ізолюваних атомів водню, кожний з яких перебуває в нормальному стані з енергією  $E_0$ . Власне значення електронної задачі при фіксованих ядрах залежить параметрично від ядерної віддалі  $R$  і може бути записане так:

$$E(R) = 2E_0 + \varepsilon(R), \quad (42.1)$$

де  $\varepsilon(R)$  виникає за рахунок взаємодії між атомами.

Відповідно до координатної схеми (рис. 31), оператор Гамільтона може бути записаний в такій формі:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (42.2)$$

Якщо координатну частину хвильової функції системи позначити  $\Phi(r_1, r_2)$ , то рівняння Шредінгера буде<sup>1</sup>

$$H\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (42.3)$$

За методом Гайтлера—Лондона<sup>2</sup>, вихідним наближенням ми будемо вважати розв'язок, який відповідає  $R = \infty$ , тобто добуток хвильових функцій ізолюваних атомів водню.

Нехай

$$H_a(1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{a1}}, \quad H_b(2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{b2}}, \quad (42.4)$$

тоді

$$H = H_a(1) + H_b(2) + H_{ab}(1,2), \quad (42.5)$$

де

<sup>1</sup> Постійний член, що описує взаємодію ядер, ми можемо завжди додати.  
<sup>2</sup> W. Heitler, F. London, Zs. f. Phys., 44, 455 (1927).

$$H_{ab}(1,2) = -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (42.6)$$

Розглядаючи взаємодію атомів як збурення, ми для незбуреної задачі матимемо

$$[H_a(1) + H_b(2)] \Phi^0 = E^0 \Phi^0, \quad (42.7)$$

з розв'язком

$$\Phi_1^0 = \psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_{a1}) \psi_b(\vec{r}_{b2}), \quad E^0 = 2E_0. \quad (42.8)$$

Однак систему двох атомів можна розглядати й так, щоб вважати другий електрон належним до ядра  $a$ , а перший — до ядра  $b$ . Тоді задача має обмінне виродження. Ми з тим же успіхом можемо покласти:

$$H = H_a(2) + H_b(1) + H_{ab}(2,1), \quad (42.5a)$$

де

$$H_a(2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{a2}}, \quad H_b(1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{b1}}, \quad (42.4a)$$

$$H_{ab}(2,1) = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (42.6a)$$

У цьому разі незбурена задача

$$[H_a(2) + H_b(1)] \Phi^0 = E^0 \Phi^0 \quad (42.7a)$$

має інший розв'язок:

$$\Phi_2^0 = \psi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_{a2}) \psi_b(\vec{r}_{b1}), \quad E^0 = 2E_0. \quad (42.8a)$$

У зв'язку з цим за нульове наближення треба взяти лінійну комбінацію розв'язків (42.8) та (42.8a):

$$\Phi^0 = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2. \quad (42.10)$$

Маючи на увазі розв'язання проблеми у першому наближенні теорії збурень, покладемо далі

$$\Phi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \varphi, \quad E = 2E_0 + \varepsilon \quad (42.11)$$

і підставимо ці вирази у точне рівняння Шредінгера. Нехтуючи членами другого порядку малості, враховуючи, що  $\psi_1$  та  $\psi_2$  є розв'язками незбуреного рівняння, і записуючи член гамільтоніана  $H\varphi$  за формулою (42.5), ми одержимо

$$[H_a(1) + H_b(2)] \varphi - 2E_0 \varphi = (\varepsilon - H_{ab}(1,2)) c_1 \psi_1 + (\varepsilon - H_{ab}(2,1)) c_2 \psi_2. \quad (42.12)$$

Якщо ж  $H\varphi$  записати за формулою (42.5a), матимемо в свою чергу

$$[H_a(2) + H_b(1)] \varphi - 2E_0 \varphi = (\varepsilon - H_{ab}(1,2)) c_1 \psi_1 + (\varepsilon - H_{ab}(2,1)) c_2 \psi_2. \quad (42.13)$$

Умова існування розв'язків виписаних неоднорідних рівнянь дає співвідношення:

$$\int [(\varepsilon - H_{ab}(1,2)) c_1 \psi_1 + (\varepsilon - H_{ab}(2,1)) c_2 \psi_2] \psi_1 d\tau_1 d\tau_2 = 0, \quad (42.14)$$

$$\int [(\varepsilon - H_{ab}(1,2)) c_1 \psi_1 + (\varepsilon - H_{ab}(2,1)) c_2 \psi_2] \psi_2 d\tau_1 d\tau_2 = 0, \quad (42.15)$$

де функції є дійсними, бо ми розглядаємо основний стан атомів водню. Введемо позначення:

$$K = \int H_{ab}(1,2) \psi_1^2 d\tau_1 d\tau_2 = \int H_{ab}(2,1) \psi_2^2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (42.16)$$

$$A = \int H_{ab}(1,2) \psi_2 \psi_1 d\tau_1 d\tau_2 = \int H_{ab}(2,1) \psi_1 \psi_2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (42.17)$$

$$S^2 = \int \psi_1 \psi_2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (42.18)$$

де  $S$  — так званий інтеграл неортогональності, відмінний від нуля, оскільки функції  $\psi_a(1), \psi_b(1)$  є функціями різних атомів і не є ортогональними між собою. Тоді умови (42.14), (42.15) ми зможемо переписати так:

$$(\varepsilon - K) c_1 + (\varepsilon S^2 - A) c_2 = 0, \quad (\varepsilon S^2 - A) c_1 + (\varepsilon - K) c_2 = 0. \quad (42.19)$$

Умова існування нетривіального розв'язку цієї системи рівнянь дає співвідношення:

$$(\varepsilon - K)^2 = (\varepsilon S^2 - A)^2,$$

звідки

$$\varepsilon_1 = \frac{K - A}{1 - S^2}, \quad \varepsilon_2 = \frac{K + A}{1 + S^2}. \quad (42.20)$$

Підставляючи ці значення в систему (42.19), одержуємо, що при  $\varepsilon = \varepsilon_1$ ,  $c_1 = -c_2$ , а при  $\varepsilon = \varepsilon_2$ ,  $c_1 = c_2$ . Таким чином,

$$E_A = 2E_0 + \frac{K - A}{1 - S^2} \quad \Phi_A = \psi_1 - \psi_2 \quad \text{антисиметричний стан,}$$

$$E_S = 2E_0 + \frac{K + A}{1 + S^2} \quad \Phi_S = \psi_1 + \psi_2 \quad \text{симетричний стан.} \quad (42.21)$$

Розглянемо докладніше інтеграли  $K$  та  $A$ , підставляючи в них явний вираз  $H(1, 2)$ . Почнемо з інтеграла  $K$ :

$$K = \int \left\{ \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} \right\} \psi_a^2(r_{a1}) \psi_b^2(r_{b2}) d\tau_1 d\tau_2. \quad (42.22)$$

Оскільки  $\frac{e^2}{r_{b1}}$  не містить координат другого електрона, а  $\frac{e^2}{r_{a2}}$  координат першого, то у зв'язку з нормованістю функцій можна записати  $K$  у вигляді

$$K = \int \frac{e}{r_{a2}} \rho_b(2) d\tau_2 + \int \frac{e}{r_{b1}} \rho_a(1) d\tau_1 + \int \frac{\rho_a(1) \rho_b(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2, \quad (42.23)$$

де

$$\rho_b(2) = -e \psi_b^2(r_{b2}), \quad \rho_a(1) = -e \psi_a^2(r_{a1}). \quad (42.24)$$

Перший інтеграл у (42.23) є середня потенціальна енергія електрона «2» атома «b» в полі ядра «a», а другий інтеграл дає відповідну енергію для електрона «1» атома «a» в полі ядра «b», третій член дає середню енергію взаємодії електронів. Таким чином, інтеграл  $K$  описує середню енергію електростатичної взаємодії атомів (постійний член, що описує взаємодію ядер, ми додаємо окремо). Розглянемо тепер інтеграл  $A$ :

$$A = \int \left\{ -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \psi_a(r_{a1}) \psi_b(r_{b2}) \psi_a(r_{a2}) \psi_b(r_{b1}) d\tau_1 d\tau_2. \quad (42.25)$$

Вводячи обмінні густини зарядів:

$$\rho_{ab}(1) = -e \psi_a(r_{a1}) \psi_b(r_{b1}), \quad \rho_{ab}(2) = -e \psi_a(r_{a2}) \psi_b(r_{b2}), \quad (42.26)$$

ми можемо записати  $A$  у вигляді:

$$A = S \int \frac{e}{r_{a2}} \rho_{ab}(2) d\tau_2 + S \int \frac{e}{r_{b1}} \rho_{ab}(1) d\tau_1 + \int \frac{\rho_{ab}(1) \rho_{ab}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2. \quad (42.27)$$

Останній інтеграл у (42.27) є обмінна енергія електронів такого самого типу, як і відповідний член, одержаний при розгляді атома гелію. Тільки там йшла мова про обмін електронів, які відрізнялись індивідуальними станами, що відповідали різним енергіям, зараз же стани  $\psi_a$  та  $\psi_b$  відрізняються не енергіями, а положеннями електронів: або коло ядра «а», або коло ядра «b». Обмін відбувається між атомами «а» та «b». Перші два члени становлять поправки до обмінної енергії, зв'язані з неортогональністю індивідуальних функцій:

$$S = \int \psi_a(r_{a1}) \psi_b(r_{b1}) d\tau_1 = \int \psi_a(r_{a2}) \psi_b(r_{b2}) d\tau_2. \quad (42.28)$$

При зростанні  $R$  ( $R \rightarrow \infty$ ) хвильові функції, що спадають експоненціально з віддаллю від ядер «а» та «b», відповідно, так слабо перекриваються ( $\psi_a$  відмінне від нуля практично лише в оточенні «а»), що  $S \rightarrow 0$ . Навпаки, коли  $R \rightarrow 0$ ,  $\psi_a$  та  $\psi_b$  стають функціями того ж самого атома та внаслідок нормування,  $S \rightarrow 1$ , тобто  $0 \leq S \leq 1$ ,  $0 \leq S^2 \leq 1$ . Запишемо тепер повну енергію системи двох атомів «молекули» водню для симетричного та антисиметричного станів: відповідно,

$$U_A = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K-A}{1-S^2}, \quad U_S = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K+A}{1+S^2}, \quad (42.29)$$

або

$$U_A = 2E_0 + \left( \frac{e^2}{R} + K \right) - A + S^2 \frac{K-A}{1-S^2} \quad (42.30)$$

$$U_S = 2E_0 + \left( \frac{e^2}{R} + K \right) + A - S^2 \frac{K+A}{1+S^2}.$$

Вираз  $\frac{e^2}{R} + K$  дає середню електростатичну енергію двох атомів водню, що перебувають на віддалі  $R$ . Останній член містить поправку на неортогональність функцій, що були обрані для побудови нульового наближення.

Щоб обчислити одержані вирази, досить підставити у відповідні інтегралі хвильові функції нормального стану атома водню:

$$\psi(r) = \frac{2}{\sqrt{4\pi a^3}} e^{-r/a}, \quad a = a_H,$$

$r$  — віддаль електрона від ядра.

Щоб одержати  $\psi_a(r_{a1}), \psi_b(r_{b2})$ , треба замість  $r$  підставити  $r_{a1}$  або  $r_{b2}$ . Як вже згадувалося вище, обидва інтегралі  $K$  та  $A$  практично відмінні від нуля лише внаслідок того, що хвильові функції перекриваються, таким чином ці інтегралі експоненціально зменшуються із ростом  $R$ .

Якщо графічно подати результат розрахунку при  $2E_0$ , прийнятому за початок відліку енергії, то матимемо рис. 32.<sup>1</sup>

Для антисиметричного стану  $\Phi_A$  енергія  $U_A$  відповідає відштовхуванню так, що молекула не може утворитись. Для симетричного стану, навпаки,  $U_S$  має виразний мінімум при  $R_0 = 1,4a = 0,74 \cdot 10^{-8}$  см, так що атоми водню матимуть тенденцію перебувати на цій рівноважній віддалі. У симетричному стані існує стійка молекула водню. З точки зору орієнтації спінів електронів одержаний результат свідчить про те, що спінова функція у стійкому стані молекули повинна бути антисиметрична. Оскільки спінові взаємодії можуть бути враховані як збурен-

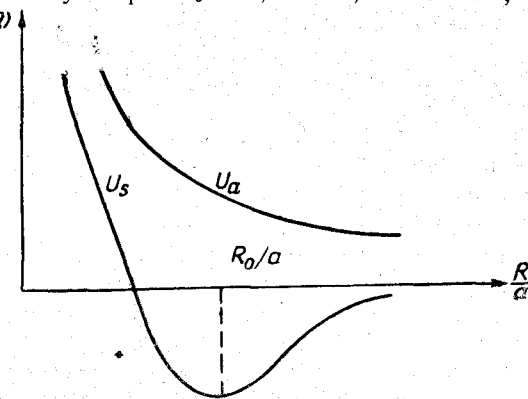


Рис. 32.

ня, маємо, що стан  $\Phi_S S_A$  синглетний  $^1 \Sigma$ , а стан  $\Phi_A S_S$  — триплетний  $^3 \Sigma$ . Два атоми водню з протилежними спінами електронів притягаються та утворюють стійку молекулу, а два атоми з паралельними спінами відштовхуються. Притягання або відштовхування атомів водню залежить від знаку обмінної енергії  $A$ , бо  $U_A$  та  $U_S$  відрізняються тільки знаком перед  $A$  і саме утворення гомеоплярного зв'язку визначається обмінними силами.

З умови мінімуму  $U_S(R)$ :  $\frac{dU_S}{dR} = 0$  можна теоретично одержати рівноважну віддаль  $R_0$  між атомами в молекулі. Далі можна обчислити власну частоту коливань ядер молекули  $\omega_0$ , бо при малих  $R - R_0$  маємо

$$U_S(R) = U_S(R_0) + \frac{1}{2} U''_{R_0} (R - R_0)^2 = C + \frac{M \omega_0^2}{2} (R - R_0)^2, \quad M = \frac{m_H}{2} \quad (42.31)$$

і оцінити енергію диссоціації молекули:  $D = -U_S(R_0) - \frac{h\omega_0}{2}$ .

З другого боку,  $R_0, \omega_0$  та  $D$  можна одержати на досліді. Теоретичні розрахунки перебувають у добрій згоді з експериментом<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Розрахунки шестимірних інтегралів  $S, A$  і  $K$  були вперше проведені Гайтлером та Лондоном, loc. cit., та Сигура (V. Sigiura, Zs. f. Phys. 45, 484 (1927)).

<sup>2</sup> Уточнена теорія молекули водню, основана на методі Гайтлера—Лондона, була розвинена Вангом (S. Wang, Phys. Rev., 31, 579 (1928)). Більш точна загальна схема була розвинена Джеймсом та Куліджем (H. M. James, A. S. Coolidge, J. Chem. Phys., 1, 825 (1933), 3, 129 (1935)), які використали метод, подібний до застосованого Хілераасом для гелію (E. A. Hilleraas, Zs. f. Phys., 54, 347 (1929)). Альтернативою до наближеного метода Гайтлера—Лондона є метод Хунда—Муллікена (див. F. Hund, Zs. f. Phys., 51, 759 (1928); 73, 1 (1931), R. S. Mulliken, Phys. Rev., 32, 186 (1928); 41, 49 (1932)). У цьому методі замість атомних функцій Гайтлера—Лондона, для побудови хвильових функцій молекули використовуються функції електрона в полі двох ядер, тобто функції, що описували би електронний стан в молекулярному іоні водню  $H^+$ . Задача про молекулярний іон водню має самостійний інтерес, її наближені розв'язки можна знайти у книзі П. Гомбаша, Проблемы многих частиц в квантовой механике, ИЛ, М., (1952), § 16, § 39. Ми цією задачею займатись не будемо.

Якщо записати електронну густину  $\rho(\vec{r}) = -2e \int |\Phi(\vec{r}, \vec{r}')|^2 d\tau'$ , то для  $\Phi = \Phi_A$  маємо, що при  $\vec{r} = \vec{r}'$   $\Phi_A = 0$ , і тому електронна густина в області поміж ядрами мінімальна, навпаки, при  $\Phi = \Phi_S$  густина електронного заряду в обох атомах мовби зливається, так що в області між атомами утворюється додатковий максимум електронної густини. Цей випадок відповідає утворенню гомеополярного (ковалентного) зв'язку, якому ми співпоставляємо валентний штрих у хімічних формулах  $H-H$ . Можна показати, що сили гомеополярного зв'язку володіють властивістю насичення, тобто, що приєднання третього атома  $H$  до молекули  $H_2$  не приводить до виникнення обмінних сил між електронами молекули та електронами третього атома, кулонівська взаємодія при цьому залишається. Ця обставина приводить до того, що третій атом відштовхується. Відмітимо зразу, що не можна в принципі різко розмежовувати гомеополярний зв'язок від інших типів зв'язку в молекулах. Так, наприклад, гомеополярний та так званий іонний (гетерополярний) зв'язки є лише крайніми випадками єдиного явища колективізації електронів. В чистому гомеополярному випадку ми маємо симетричний розподіл електронної густини відносно обох ядер. Коли ж атоми, що об'єднуються в молекулу, різної природи, то виникає асиметрія розподілу густини електронів. Якщо ця асиметрія є різко вираженою, то заряд електронів в основному зосереджений коло одного з ядер і ми маємо випадок іонного зв'язку<sup>1</sup>.

Розглянемо два атоми гелію в основному стані. Коли б такі два атоми об'єднались у молекулу, то вона б містила по два електрони кожного напрямку спіну. У цьому разі, за принципом Паулі, просторова частина хвильової функції «молекули» повинна була би бути антисиметричною відносно перестановки електронів з однаковим спіном. Єдина функція, яка задовольняє цю вимогу, має вигляд

$$[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] [\psi_a(3)\psi_b(4) - \psi_a(4)\psi_b(3)].$$

Ця функція, по суті, співпадає з антисиметричною власною функцією  $\Phi_a$  Гайтлера—Лондона, яка, як ми бачимо, приводить до відштовхування атомів.

Таким чином, з'ясовується природа сил відштовхування і спадання цих сил з віддаллю між ядрами атомів за законом  $\sim e^{-R}$  між атомами, які не утворюють молекул (для гелію у збуджених станах наведені міркування вже не мають сили).

#### Спрямовані валентності

Метод Гайтлера—Лондона можна застосувати до різних молекул. Наприклад, для  $LiH$  ковалентний зв'язок буде представлений функцією

$$\Phi_s = \psi_{Li}(1)\psi_H(2) + \psi_{Li}(2)\psi_H(1), \quad (42.32)$$

де, для основного стану молекули,  $\psi_{Li}$  є  $2s$ -хвильовою функцією  $Li$ , а  $\psi_H$  є  $1s$ -хвильовою функцією водню. Математична схема є цілком аналогічною до застосованої у випадку  $H_2$ . Написана вище функція  $\Phi_s$ , домножена на антисиметричну спінову функцію, зображає стан стійкої молекули. Для випадку  $CH_4$  ми можемо зобразити 4 ковалентні зв'язки:

$$\begin{aligned} &\psi_{c1}(1)\psi_{H1}(2) + \psi_{c1}(2)\psi_{H1}(1), \\ &\psi_{c2}(3)\psi_{H2}(4) + \psi_{c2}(4)\psi_{H2}(3), \\ &\psi_{c3}(5)\psi_{H3}(6) + \psi_{c3}(6)\psi_{H3}(5), \\ &\psi_{c4}(7)\psi_{H4}(8) + \psi_{c4}(8)\psi_{H4}(7). \end{aligned} \quad (42.33)$$

Чотири зовнішні електрони вуглецю є в станах з головним квантовим числом  $n=2$  і мають однаково орієнтовані спіни. Кожний з цих електронів може утворити гомеополярний зв'язок з електроном відповідного атома водню (інші 2 електрони вуглецю в стані  $1s$  мають протилежно спрямовані (спарені) спіни).

Внаслідок утворення молекули  $CH_4$ , спіни чотирьох зовнішніх електронів вуглецю спарюються зі спінами електронів водневих атомів і в молекулі всі спіни виявляються спареними, так що загальний спін системи дорівнює нулю. Аналогічна картина була у випадку  $H_2$  та  $LiH$ . За методом Гайтлера—Лондона стійкі молекули в основному стані завжди повинні мати загальний спін, рівний нулеві. Факт, що більшість стійких молекул не парамагнітна, підтверджує цей результат теорії. Але винятки, що мають місце (наприклад, в молекулі  $O_2$  не всі спіни здвоєні), свідчать про те, що наближення Гайтлера—Лондона не може пояснити всі закономірності зв'язку і в окремих випадках треба вдаватися до інших методів. Залишаючись в межах метода Гайтлера—Лондона, що є достатнім в багатьох випадках, ми можемо встановити, що ковалентність атома є рівною числу електронів з нездвоєними спінами. Наприклад, електронна конфігурація основного стану атома азоту є:

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^3.$$

Найнижчим термом (атомним) є при цьому  $^4S$ , що вказує на те, що сумарний спін є  $3/2$  ( $(2s+1)=4$ ), тобто, що три  $2p$  — електрони мають паралельні спіни. Внаслідок цього азот повинен мати ковалентність 3, що узгоджується з досвідом.

Для ковалентних зв'язків в  $NH_3$  ми, наприклад, маємо функції:

$$\begin{aligned} &\psi_{2p_x}(1)\psi_H(2) + \psi_{2p_x}(2)\psi_H(1), \\ &\psi_{2p_y}(3)\psi_H(4) + \psi_{2p_y}(4)\psi_H(3), \\ &\psi_{2p_z}(5)\psi_H(6) + \psi_{2p_z}(6)\psi_H(5). \end{aligned} \quad (42.34)$$

Енергія зв'язку, як ми з'ясували в теорії молекули водню, визначається обмінним інтегралом, а цей інтеграл тим більший, чим більше перекриття відповідних електронних функцій.  $\psi_{2p_x}$  має максимальне значення поблизу осі  $x$ ,  $\psi_{2p_y}$  — поблизу осі  $y$  і  $\psi_{2p_z}$  — поблизу осі  $z$ ; таким чином, всі три зв'язки в  $NH_3$  будуть найбільш стійкими, коли атоми водню будуть розташовані на відповідних осях декартової системи координат, на початку якої міститься атом азоту. У такий спосіб розвинута теорія спрямованих валентностей встановлює структуру молекул. Молекула  $NH_3$  буде трикутною пірамідою з кутами  $H-N-H$ , рівними  $90^\circ$ . Аналогічний аналіз для  $H_2O$  дає для кута  $H-O-H$  теж  $90^\circ$ . Експеримент дає дещо більші значення кутів:  $H-N-H=108^\circ$ , а  $H-O-H=105^\circ$ . Цей результат легко пояснюється неврахуванням при теоретичній оцінці відштовхуванням ядер.

#### Сили Ван-дер-Ваальса

Ми одержали наближений розв'язок молекулярної задачі для випадку малих взаємних віддалей  $R$ . Цей розв'язок визначається у пер-

<sup>1</sup> Експериментальні методи рентгенографічного дослідження розподілу електронної густини в кристалах дозволяють у зв'язку з наявністю чи відсутністю додаткових піків в областях поміж атомами ґратки виявити ступінь гомеополярності зв'язку.

шому наближенні теорії збурень і дає різні результати, залежно від того, чи спіни реагуючих атомів (атомних електронів) є паралельними, чи антипаралельними. На великих взаємних віддальх проявляють себе сили іншого походження, які відповідають взаємному притяганню атомів незалежно від орієнтації спінів атомних електронів. Незважаючи на те, що ми розраховуємо цю взаємодію для найпростішого випадку двох атомів водню, зауважимо, що сили притягання, про які йде мова, діють між всіма атомами та молекулами. У зв'язку з відомою поправкою Ван-дер-Ваальса в рівнянні стану реальних газів, ми будемо називати ці сили силами Ван-дер-Ваальса.

Розглянемо два атоми водню на великих взаємних віддальх. У зв'язку з цим ми у дальшому знехтуємо обмінним виродженням і будемо вважати, що перший електрон зв'язаний з ядром  $a$ , а другий — з ядром  $b$ . У цьому разі взаємодія обох атомів опишеться виразом

$$V = \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) e^2. \quad (42.35)$$

Якщо  $(x_1, y_1, z_1)$ ,  $(x_2, y_2, z_2)$  визначають координати 1-го та 2-го електронів відносно відповідних ядер, а вісь  $z$  проходить через ядра обох атомів, то можна записати:

$$r_{ab} = R, \quad r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2 - R)^2}, \quad (42.36)$$

$$r_{a2} = \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + (z_2 + R)^2}, \quad r_{b1} = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + (z_1 - R)^2}.$$

Умова того, що взаємна віддаль є великою  $R \gg x_1, R \gg x_2, \dots$ , дозволяє використати розклади в ряд (з точністю до членів другого порядку):

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2 - R)^2}} = \frac{1}{R} \left\{ 1 - \frac{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 - 2(z_1 - z_2) - 2R(z_1 - z_2)}{2R^2} \right\}, \quad (42.37)$$

$$\frac{1}{r_{a2}} = \frac{1}{R} \left\{ 1 - \frac{x_2^2 + y_2^2 - 2z_2^2 + 2Rz_2}{2R^2} \right\}, \quad \frac{1}{r_{b1}} = \frac{1}{R} \left\{ 1 - \frac{x_1^2 + y_1^2 - 2z_1^2 - 2Rz_1}{2R^2} \right\}. \quad (42.38)$$

Звідси, у прийнятому наближенні,

$$V = \frac{e^2}{R^3} \{ x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2 \}, \quad (42.39)$$

що аналогічне потенціальній енергії диполь-дипольної взаємодії. Оскільки ми зараз нехтуємо обмінним ефектом, то за нульове наближення до хвильової функції системи ми можемо обрати функцію

$$\psi = \psi_a(1) \psi_b(2). \quad (42.40)$$

Поправка до енергії у першому наближенні теорії збурень

$$E_1 = \int \psi_a(1) \psi_b(2) V \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (42.41)$$

для 1s-станів водневих атомів буде дорівнювати нулеві, бо  $V$  функція непарна, в той час коли функції  $\psi_a$ ,  $\psi_b$  — парні функції координат. Поправка другого наближення становить

$$E_2 = \sum_{k \neq 0} \frac{V_{ok} V_{ko}}{E_0 - E_k}, \quad (42.42)$$

де сума проводиться по всіх станах атома водню, крім основного. Знаменник  $E_0 - E_k$  дорівнює

$$-\frac{e^2}{a_H} \left( 1 - \frac{1}{n^2} \right),$$

де  $n$  — головне квантове число  $k$ -го стану, і змінюється від  $-\frac{3}{4} \frac{e^2}{a_H}$  при  $n=2$  до  $-\frac{e^2}{a_H}$  при  $n \rightarrow \infty$ . У зв'язку з цим для наближеного обчислення  $E_2$  ми можемо покласти у всіх членах суми (42.42) знаменники рівними  $-e^2/a_H$  і одержимо

$$E_2 = -\frac{a_H}{e^2} \sum_{k \neq 0} V_{ok} V_{ko} = -\frac{a_H}{e^2} \sum_k \{ V_{ok} V_{ko} - V_{00}^2 \}, \quad (42.43)$$

або, оскільки  $V_{00} = E_1 = 0$ ,

$$E_2 = -\frac{a_H}{e^2} \sum_k V_{ok} V_{ko} = -\frac{a_H}{e^2} (V^2)_{00}. \quad (42.44)$$

При обчисленні  $(V^2)_{00}$  ми одержуємо

$$(V^2)_{00} = \frac{e^4}{R^6} \int \psi_a(1) \psi_b(2) [x_1^2 x_2^2 + y_1^2 y_2^2 + 4z_1^2 z_2^2] \psi_b(2) \psi_a(1) d\tau_1 d\tau_2, \quad (42.45)$$

бо всі інші члени зникають з тої ж причини, що й  $V_{00}$ . Використовуючи те, що в силу сферичної симетрії 1s станів водню

$$\bar{x}_1^2 = \bar{y}_1^2 = \bar{z}_1^2 = \frac{1}{3} \bar{r}_1^2, \quad \bar{r}^2 = \frac{4}{a_H^3} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_H}} r^2 r^2 dr = 3a_H^2,$$

$$\bar{x}_2^2 = \bar{y}_2^2 = \bar{z}_2^2 = \frac{1}{3} \bar{r}_2^2,$$

можемо записати

$$(V^2)_{00} = \frac{2}{3} \frac{e^4}{R^6} \bar{r}_1^2 \bar{r}_2^2 \quad (42.46)$$

і для поправки другого наближення матимемо

$$E_2 = -\frac{a_H}{e^2} (V^2)_{00} = -\frac{6e^2 a_H^5}{R^6}. \quad (42.47)$$

Більш точні розрахунки<sup>1</sup> приводять до заміни чисельного множника 6 на 6,47—6,49.

Коли зберігати в застосованих вище розкладах вищі члени, то ван-дерваальсова енергія теж міститиме члени вищого порядку<sup>2</sup>:

$$E_2 = -\frac{6e^2 a_H^5}{R^6} - \frac{135e^2 a_H^7}{R^8} - \frac{141e^2 a_H^9}{R^{10}} \dots \quad (42.48)$$

<sup>1</sup> F. London, R. Eisenschitz, Zs. f. Phys., 60, 491 (1930); див. Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, § 63. J. C. Slater, a. J. G. Kirkwood, Phys. Rev., 37, 682 (1931).

<sup>2</sup> Див., наприклад, Н. Margenau, Phys. Rev., 55, 1137 (1939).



Ця енергія відповідає силам притягання, які діють на великих віддаль між атомами, і на віддаль порядку атомних розмірів заступаються сильним відштовхуванням<sup>1</sup> (якщо не утворюється стійка молекула). Одержані результати відповідають *s*-станам атомів. В інших випадках вищі члени енергії взаємодії, наприклад, відповідні до квадрупольної взаємодії, можуть дати відмінний від нуля вклад вже в першому наближенні теорії збурень.

Якщо записати енергію взаємодії двох атомів, які не утворюють стійкої молекули, у вигляді двочленної формули типу

$$U(R) = A_1 e^{-aR} - \frac{A_2}{R^6}, \quad (42.49)$$

у якій один член репрезентуватиме сили відштовхування, які діють на малих віддаль, а другий — сили Ван-дер-Ваальса, то можна розрахувати так званий другий віріальний коефіцієнт рівняння стану для атомного газу і порівняти розрахунок з дослідом. Для гелію, наприклад, одержується добра згода<sup>2</sup>. Для нижчих електронних станів енергію  $U(R)$  з доброю точністю описує емпірична формула Морза<sup>3</sup>

$$U(R) = U_0 [e^{-2(R-R_0)/a} - 2e^{-(R-R_0)/a}],$$

де  $U_0$ ,  $R_0$  та  $a$  — параметри. Потенціал Морза зображений на рис. 33.

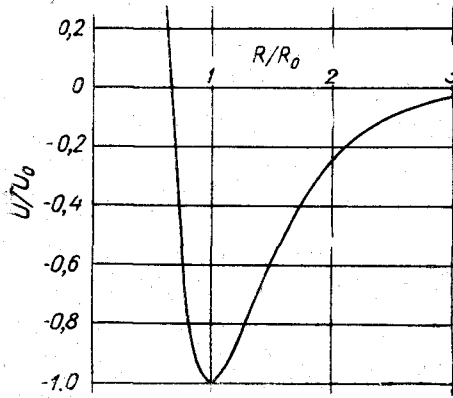


Рис. 33.

Ван-дерваальсівську енергію можна зв'язати з атомною поляризованістю, яка для ізотропного випадку дорівнює (див. (19.29)).

$$\beta = \frac{2}{3h} \sum_k \frac{\omega_{kn} |\vec{D}_{nk}|^2}{\omega_{nk}^2 - \omega^2}$$

і для стаціонарного поля ( $\omega = 0$ ) може бути наближено записана так:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{2e^2}{3h} \frac{1}{\omega_{nk}} \sum_k (n | \vec{r} | k) (k | \vec{r} | n) = \\ &= \frac{2e^2}{3h\omega_{nk}} (n | \vec{r}^2 | n). \end{aligned}$$

Коли замінити  $\frac{2e^2}{3h\omega_{nk}}$  на перший іонізаційний потенціал  $J$ , то

$$\beta = \frac{2e^2}{3J} \bar{r}^2; \quad (42.50)$$

звідси, використовуючи (42.46), одержуємо

$$E_2 = -\frac{aH}{e^2} (V^2)_{00} = -\frac{1}{2J} (V^2)_{00} = -\frac{1}{2J} \cdot \frac{3}{2} \frac{J^2 \beta^2}{R^6} = -\frac{3}{4} \frac{J \beta^2}{R^6}. \quad (42.51)$$

Коли атоми не однакові, то, як показав Лондон<sup>4</sup>, формула узагальнюється в такому вигляді:

$$E_2 = -\frac{3}{2} \frac{J_1 J_2}{J_1 + J_2} \frac{\beta_1 \beta_2}{R^6}. \quad (42.52)$$

Для багатовалентних атомів ми матимемо суму членів типу (42.51).

<sup>1</sup> Див. Н. Margenau, Revs. Mod. Phys., 11, 1 (1939).

<sup>2</sup> Див. Г. Бете, Квантовая механика... § 63.

<sup>3</sup> Р. М. Morse, Phys. Rev. 34, 57 (1929).

<sup>4</sup> F. London, Zs. f. Phys. 63, 245 (1930).

### § 43. Коливна та обервальна структура молекулярних спектрів

Розвинута у § 41 систематична адиабатична теорія збурень показала, що у адиабатичному наближенні електронний рух розраховується так, ніби положення ядер є фіксованим і при цьому роль потенціальної енергії ядер відіграє ефективний потенціал, який являє собою електронний терм — усереднену енергію електронів (її власне значення) в заданому стані і включає електростатичну енергію взаємодії ядер між собою для заданого нерухомого розташування ядер.

Для звичайних молекул наведений розгляд повинен бути уточнений в зв'язку з можливістю обертання молекул. У число ядерних координат тоді треба включити ще три координати, які описують обертання (три координати, які описують рух центра ваги всієї молекули, є тривіальними, ми можемо для зручності завжди розглядати систему координат, у якій центр ваги нерухомир). Найвність трьох обертальних координат приводить до появи у операторі кінетичної енергії ядер членів порядку  $\kappa^3$  та  $\kappa^4$  так, що замість (41.9) ми одержимо

$$T_N = \kappa^2 H_1^2 + \kappa^3 H_1^3 + \kappa^4 H_1^4. \quad (43.1)$$

Послідовне застосування теорії збурень за викладеною раніше схемою веде до рівняння для обертального руху молекули та до врахування взаємодії між обертальним та коливним рухами ядер та рухом електронів<sup>1</sup>.

Ми не будемо виконувати цієї послідовної програми, а, обмежуючись розглядом двохатомних молекул, підемо простішим шляхом. Для двохатомної молекули електронний терм залежить лише від віддалі між двома ядрами  $r$ , так що ефективна потенціальна енергія в рівнянні для руху ядер може бути позначена через  $U(r)$ . Як відомо, задача про відносний рух двох частинок, що взаємодіють за центральним законом, зводиться до задачі одної частинки з приведеною масою  $\mu$  в центральносиметричному полі  $U(r)$ .

Оператор Гамільтона для такої задачі ми могли б записати, коли б ввели ефективну потенціальну енергію (при заданому електронному стані), яка складається з електронного терму  $U(r)$  та усередненої за електронним рухом відцентрової енергії. Дійсно, коли б момент кількості руху ядер зберігався, то, за відомою теорією, ми мали би

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{M^2}{2\mu r^2} + U(r), \quad (43.2)$$

але, оскільки в молекулах рух електронів відбувається в полі, яке не володіє центральною симетрією через наявність декількох ядер, то закон збереження повного електронного моменту, а значить і моменту ядер, не має місця. Зберігається лише повний момент кількості руху молекули в цілому, що складається з моменту електронів та моменту ядер. Розглядаючи для простоти електронні терми, для яких повний спін електронів молекули дорівнює нулеві, відцентрову енергію зручно записати так:

$$\frac{1}{2\mu r^2} (\vec{K} - \vec{L})^2, \quad (43.3)$$

де  $\vec{K}$  — оператор повного моменту молекули, а  $\vec{L}$  — оператор повного

<sup>1</sup> Загальна теорія збурень за малим параметром  $\left(\frac{m}{M_0}\right)^{1/4} = \kappa$  вперше була дана Борном та Опенгеймером (M. Born, R. Oppenheimer, Ann. d. Phys., 84, 457 (1927)).

орбітального моменту електронів. Тоді ефективна потенціальна енергія буде

$$W_k = U(r) + \frac{1}{2\mu r^2} (\vec{K} - \vec{L})^2. \quad (43.4)$$

Позначаючи квантове число, що квантує оператор  $K^2$ , через  $k$ , так що

$$K^2 = \hbar^2 k(k+1), \quad (43.5)$$

одержимо

$$W_k = U(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} k(k+1) + \frac{1}{2\mu r^2} (\vec{L}^2 - 2\vec{L}\vec{K}). \quad (43.6)$$

У двоатомній молекулі поле, у якому рухаються електрони, має аксіальну симетрію відносно осі центрів обох ядер, у зв'язку з чим проекція повного орбітального моменту електронів на цю вісь є теж інтегралом руху, як і повний момент  $\vec{K}$ . Позначимо величину проекції орбітального моменту електронів в одиницях  $\hbar$  через  $\Lambda$  (0, 1, 2...). У стані з певним  $L_z$ ,  $L_z = \Lambda$  середні значення інших компонент  $L_x$ ,  $L_y$  рівні нулеві, бо в представленні, в якому  $L_z$  діагональне, діагональні матричні елементи  $L_x$  та  $L_y$  рівні нулеві. Тому середнє значення  $L$  спрямоване по осі  $z$  і ми можемо написати

$$\vec{L} = n\Lambda, \quad (43.7)$$

де  $\vec{n}$  — одиничний вектор осі молекули. Момент кількості руху двох ядер  $\vec{M}$  за класичною механікою має напрям, перпендикулярний до лінії центрів, те ж саме має місце для оператора моменту  $\vec{M}$ , тобто

$$(\vec{K} - \vec{L})\vec{n} = 0, \quad \vec{K}\vec{n} = \vec{L}\vec{n}. \quad (43.8)$$

Отже, для власних значень маємо, відповідно,

$$\vec{K}\vec{n} = \vec{L}\vec{n} = \Lambda,$$

тобто проекція повного моменту  $\vec{K}$  на вісь молекули теж дорівнює  $\Lambda$ . Таким чином, у стані з певним  $\Lambda$  квантове число  $k \geq \Lambda$ . Підставляючи  $\vec{L}\vec{K} = \Lambda n\vec{K} = \Lambda^2$  у вираз для  $W_k$ , одержимо

$$W_k(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} k(k+1) + \frac{1}{2\mu r^2} (\vec{L}^2 - 2\Lambda^2). \quad (43.9)$$

Приєднуючи останній член, який є функцією від  $r$  і залежить від електронного стану, до енергії  $U(r)$ , запишемо:

$$W_k(r) = W(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} k(k+1). \quad (43.10)$$

Рівняння для радіальної функції руху ядер  $R(r)$  після підстановки

$$R(r) = \varphi(r)/r$$

матиме вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\varphi}{dr^2} + W_k(r) \varphi = E\varphi. \quad (43.11)$$

При невеликих  $k$  крива  $W_k(r)$  не сильно відрізняється від електронного

терма  $U(r)$ , але коли  $k$  велике,  $W_k(r)$  стає всюди додатним. Звідси випливає, за теорією одновимірного рівняння Шредингера, що при сильному обертанні  $E > 0$  і спектр власних значень неперервний, що означає, що внаслідок дії відцентрових сил при сильному обертанні молекула дисоціює на атоми<sup>1</sup>.

Обмежимося випадком порівняно невеликого обертання, так що  $W_k(r)$  має мінімум при деякому  $r = r_l$ , і розкладемо  $W_k(r)$  в ряд за ступенями відхилення міжядерної віддалі від рівноважної  $r = r_l$ , з точністю до членів другого порядку включно:

$$W_k(r) = W_k(r_l) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 W_k}{dr^2} \right)_{r=r_l} (r - r_l)^2, \quad (43.12)$$

де

$$W_k(r_l) = W(r_l) + \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu r_l^2}. \quad (43.13)$$

Введемо позначення:

$$B_l = \frac{\hbar^2}{2\mu r_l^2} = \frac{\hbar^2}{2I_l}, \quad \left( \frac{d^2 W_k}{dr^2} \right)_{r=r_l} = \mu\omega_l^2, \quad r - r_l = \zeta. \quad (43.14)$$

Тоді (43.11) можна буде записати так:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\varphi}{d\zeta^2} + \left\{ W(r_l) + B_l k(k+1) + \frac{1}{2} \mu\omega_l^2 \zeta^2 \right\} \varphi = E\varphi. \quad (43.15)$$

Маючи на увазі, що  $W(r_l)$  та  $B_l k(k+1)$  є сталими, ми бачимо, що одержане рівняння є рівнянням Шредингера для лінійного гармонічного осцилятора з власними значеннями

$$E' = E - W(r_l) - B_l k(k+1).$$

Шукані рівні енергії  $E$  ми можемо на підставі цього визначити формулою

$$E = W(r_l) + B_l k(k+1) + \hbar\omega_l \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (43.16)$$

$$(v = 0, 1, 2, \dots).$$

Отже, енергія молекули може бути представлена як сума трьох членів

$$E_{kv} = E_{el} + E_{rot} + E_v, \quad (43.17)$$

де

$$E_{el} = W(r_l) \quad (43.18)$$

електронна енергія разом з енергією взаємодії ядер при  $r = r_l$  та додатком, залежним від електронного стану (від значення  $\Lambda$ , див (43.9); член

$$E_{rot} = B_l k(k+1), \quad (43.19)$$

де  $B_l$  — так звана ротаційна стала, описує енергію обертання. При  $\Lambda = 0$  формула (43.19) визначає рівні енергії системи двох жорстко зв'язаних частинок, що обертається. Така система зветься ротатором. В цьому разі квантові числа  $k$  квантують момент кількості руху самих ядер. Хвильові функції стаціонарних станів ротатора є звичайними сферичними функціями. Для  $\Lambda \neq 0$  залежна від кутів частина функції стаціонарного стану двоатомної молекули складніша і переходить у сферичні функції лише при  $\Lambda = 0$ . Останній член  $E_v$  описує коливання.

<sup>1</sup> Для більшості молекул у нормальному стані при  $r \rightarrow \infty$  молекула дисоціює на два ізольовані нейтральні атоми.  $W_k(r)$  при цьому прямує до сталого  $W_k(\infty)$  швидше ніж  $1/r$ . Лише для деяких випадків ми маємо дисоціацію на іони.

Як ми бачимо, енергія обертання квантується, і якщо знехтувати слабкою залежністю ротаційної сталої від  $k$ , то віддаль між сусідніми рівнями буде

$$\Delta E_{rot} = 2B_l (k + 1). \quad (43.20)$$

Ротаційна стала містить у знаменнику момент інерції молекули  $I_l = \mu r_l^2$ . Через це інтервали  $\Delta E_{rot} \sim 1/\mu$ . Вібраційні інтервали  $\Delta E_v$  при заданій формі потенціальної енергії  $W_k$  пропорційні до  $\frac{1}{\sqrt{\mu}}$ . Інтервали між електронними рівнями зовсім не залежать від приведеної маси  $\mu$ . Оскільки  $\frac{m}{\mu}$  є малим параметром теорії молекул ( $m$  — маса електрона), то ми маємо важливе співвідношення

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_v \gg \Delta E_{rot}. \quad (43.21)$$

Отже, енергетичний спектр двоатомної молекули має такий характер. Кожний електронний терм розщеплюється на групу рівнів під впливом коливного руху, а ці коливні рівні завдяки обертанню додатково розщеплюються в більш тонку структуру.

У нашому наближеному розгляді ми знехтували вищими членами розкладу  $W_k(r)$  в ряд за степенями  $r - r_l$ , обмежившись гармонічним наближенням. Таке наближення є задовільним, коли коливання не є інтенсивними так, що  $|r - r_l| \ll r_l$ . З теорії лінійного гармонічного осцилятора маємо, що ця умова означає, що

$$\sqrt{\frac{\hbar}{\mu \omega_l}} \sqrt{v + \frac{1}{2}} \ll r_l, \quad (43.22)$$

тобто рівень коливань не повинен бути високим. У вищих наближеннях вже неможливо виділити в енергії коливну та обертальну частини зокрема, бо зв'язок між коливним та обертальним рухами стає сильним. При малих  $k$  та  $v$ , навпаки, цей зв'язок слабкий і ми можемо обмежитись адитивною формулою (43.17) і навіть нехтувати залежністю  $B_l$  та  $\omega_l$  від  $k$  (тобто покласти  $r_l = r_0$ ).

Внаслідок наявності зв'язку між електронними та ядерними рухами при взаємодії молекули зі світлом, вбирання світла веде як до зміни електронного стану, так і до зміни стану руху ядер. У «адитивному» наближенні частота вбираного світла може бути подана формулою

$$\omega = \omega_{el} + \omega_0 (v' - v) + \frac{B_0}{h} \left[ \left( k' + \frac{1}{2} \right)^2 - \left( k + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (43.23)$$

Спектр вбирання молекули має характер смуг. Навколо спектральної лінії, яка відповідала б чисто електронному переходу, групується ціла смуга, структура якої визначається коливними рівнями.

#### Про систематику спектрів двоатомних молекул

Як ми вже зазначали, поле, в якому рухаються електрони молекули, не є центральносиметричним у зв'язку з наявністю декількох ядер, а тому і принцип систематики молекулярних спектрів повинен бути іншим, ніж спектрів атомних. У двоатомних молекулах поле має аксіальну симетрію, і ми можемо класифікувати молекулярні електронні терми за значеннями проекції вислідного орбітального моменту електронів на вісь молекули, яка зберігається.

Абсолютну величину цієї проекції ми позначали  $\Lambda$ , а терми з різними  $\Lambda$  прийнято позначати великими грецькими літерами

$$\Lambda = 0 \quad 1 \quad 2 \dots \quad (43.24)$$

$$\Sigma \quad \Pi \quad \Delta \dots$$

Так само, як і в атомах, електронний стан молекули характеризується значенням повного спіну  $S$ . При  $S \neq 0$  має місце виродження за напрямком повного спіну кратності  $(2S + 1)$ . При врахуванні релятивістських ефектів це виродження знімається й виливається у мультиплетну структуру. Як і в теорії атома,  $2S + 1$  означає мультиплетність терма, і відповідне число пишеться зліва вгорі коло символу терма.

З властивостей симетрії гамільтоніана двоатомної молекули можна вивести ряд тверджень про електронні терми. Якщо здійснити відбиття у довільній площині, що проходить через вісь молекули, то енергія молекули залишиться незмінною. У той же час відповідний стан буде, взагалі кажучи, іншим, бо змінюється знак моменту кількості руху відносно осі. Внаслідок цього всі стани з  $\Lambda \neq 0$  є двократно виродженими<sup>1</sup>. При  $\Lambda = 0$  стан молекули не змінюється при описаному вище перетворенні, або точніше — хвильова функція помножується на сталу. Ця стала може дорівнювати  $+1$  або  $-1$ , у чому легко переконатись, беручи до уваги, що двократно відбиття в даній площині еквівалентне тотальному перетворенню. Отже, маємо дві групи  $\Sigma$  термів:  $\Sigma^+$  та  $\Sigma^-$ , які відрізняються поведінкою відповідних хвильових функцій при відбитті в площині, яка проходить через вісь.

Якщо молекула складається з однакових атомів, то має місце інваріантність гамільтоніана відносно інверсії координат усіх електронів (координати ядер при цьому незмінні і початок координат обрано в середині відрізка, який з'єднує ядра). У зв'язку з комутацією оператора інверсії з оператором орбітального моменту, терми з певними  $\Lambda$  можна додатково розрізнити за їх парністю. Хвильова функція парних ( $g$ ) станів не змінюється при інверсії, а непарних ( $u$ ) змінює знак. Символ парності пишуть як індекс знизу з правого боку від символу терма.

Виходячи з наближення, в якому хвильова функція молекули є добутком електронної та ядерної функцій, відзначимо, що коли ядра у двоатомній молекулі тотожні, то ядерна хвильова функція повинна мати певну перестановочну симетрію відносно ядер. Якщо спін ядра цілий, вона повинна бути симетричною відносно перестановки ядер, а коли спін ядра півцілий — антисиметричною.

При нехтуванні спіновими взаємодіями ми можемо провести такі міркування. Парність ядерної функції  $\Sigma$  терма ( $\Lambda = 0$ ) визначається її кутовою частиною, яка є звичайною сферичною функцією. Отже, при зміні знака координат ядер ядерна функція помножується на  $(-1)^k$ . Звідси випливає, що при цілому спіні ядер відповідна спінова функція повинна бути симетричною при парному  $k$  і антисиметричною при непарному  $k$ , а при півцілому спіні навпаки<sup>2</sup>.

Для молекули водню стан з симетричною координатною ядерною функцією (антисиметричною спіновою) називають параводнем, а стан

<sup>1</sup> Врахування взаємодії між електронним станом та обертанням приводить до розщеплення терма з  $\Lambda \neq 0$  на два близьких  $\Lambda$  подвоєння (J. H. Van Vleck, Phys. Rev., 33, 502 (1929)).

<sup>2</sup> Ми розглядаємо основний стан, в якому електронна функція симетрична відносно ядер.

з антисиметричною координатною ядерною функцією (симетричною спіновою) ортоводнем<sup>1</sup>.

Зі сказаного випливає, між іншим, що параводень може бути у обертальних станах лише з парним  $k$ , а ортоводень з непарним  $k$ . Різниця енергій

$$E_{rot}(k) - E_{rot}(0) = B_l k(k+1) \quad (43.25)$$

для водню дорівнює

$$E_{rot}(k) - E_{rot}(0) = 59 k(k+1). \quad (43.26)$$

Тому найнижчий рівень ортоводню ( $k=1$ ) лежить вище, ніж найнижчий рівень параводню ( $k=0$ ), і при низьких температурах ортоводень повинен бути нестійким. Але імовірність переходу ортоводню у параводень (при зіткненнях молекул) у звичайних умовах є дуже малою і орто- та параводень ведуть себе як різні гази, представлені у нормальному водні в статистичному співвідношенні 3:1. Коли сумарний спін протонів рівний  $1h$ , є три стани з трьома можливими орієнтаціями у зовнішньому магнітному полі. Наявність такої суміші проявляється у чергуванні інтенсивності обертальних ліній.

У загальному випадку двоатомних молекул з однаковими ядрами зі спіном  $Sh$  повне число спінових станів  $(2S+1)^2$  можна розділити на  $(S+1)(2S+1)$  симетричних та  $S(2S+1)$  антисиметричних (частинні випадки цього правила ми розглядали в теорії атома гелію та молекули водню). Наше твердження можна довести шляхом аналогічного конструювання спінових функцій двочастинкової задачі при спіні, рівному  $Sh$ , де  $S$  — ціле, півціле або нуль. Внаслідок цього у газі, що перебуває в стані статистичної рівноваги, відношення числа молекул з парним та непарним  $k$  буде пропорційним до  $(S+1)/S$  при  $S$ , цілому або рівному нулеві, та  $S/(S+1)$  — при півцілому  $S$ . У зв'язку з цим виникає зміна інтенсивностей обертальних смуг у спектрах. Цей ефект можна використати для експериментального визначення спіну відповідних ядер<sup>2</sup>.

Ми не будемо заглиблюватись далі у питання теорії молекулярних спектрів і обмежимося викладеним вище<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Ці назви виникли за аналогією з теорією атома гелію.

<sup>2</sup> Більш докладну теорію двоатомних молекул та питання теорії багатоатомних молекул, основані на теорії симетрії, можна знайти у книзі Л. Ландау, Е. Лифшица, Квантовая механика, гл. XI—XIII.

<sup>3</sup> Докладну теорію двоатомних молекул див. також К. Никольський, Квантовая механика молекул, ГТТИ, Л.—М., 1939, гл. VI, VII. Тут подано докладний список оригінальних джерел на той час. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, 1949; Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, 1949; Г. Эйринг, Дж. Уолтер, Дж. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, 1948; М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, АН СССР, 1955; У. Козман, Введение в квантовую химию, ИЛ, 1960.

## Розділ XIII

### КРИСТАЛИ

#### § 44. Одноелектронне наближення

Теорія кристалів з багатоелектронної точки зору може бути розвинена як теорія «великих молекул». Специфіка кристалічної структури, яка приводить до трансляційної симетрії, обумовлює, однак, можливість розробки спеціальних методів, за допомогою яких розкриваються особливості кристалічних систем.

Використовуючи адіабатичне наближення, ми будемо розглядати кристал як сукупність двох підсистем. Одна підсистема є кристалічною просторовою ґраткою, утвореною з додатних іонів (атомні залишки), які складаються з ядер та відповідних внутрішніх електронів<sup>1</sup>, друга підсистема — сукупністю зовнішніх електронів всіх атомів, які рухаються в полі ґратки і взаємодіють один з одним.

Розглянемо нашу систему на основі методу Хартрі. Система рівнянь Хартрі у позначеннях § 38 має вигляд (див. (38.39)

$$(E + B - \lambda_i) \psi_i = 0, \quad (44.1)$$

де  $\psi_i$  можна розглядати як координатну частину індивідуальної функції електрона.

Потенціал  $U_0(\vec{r})$ , створений іонною ґраткою, однаковий для всіх електронів, є періодичною функцією координат з періодом ґратки. Розглянемо властивості самоузгодженого потенціалу  $B$  (див. 38.31):

$$B = e^2 \sum_k \int \frac{|\psi_k(x', y', z')|^2 d\tau'}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}}. \quad (44.2)$$

Нехай у першому наближенні заряд всіх електронів вважається рівномірно розподіленим так, що  $B = \text{const}$ , тоді сума  $U_0(\vec{r}) + B$  буде періодичною функцією з періодом ґратки і рівняння Шредінґера (44.1) буде рівнянням для руху електрона в просторово-періодичному полі, вивченим нами у § 16. Як ми знаємо, розв'язки такого рівняння мають форму

$$\psi_j(x, y, z) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{j\vec{k}}(x, y, z),$$

де

<sup>1</sup> Розглядаючи ядра і внутрішні електрони атомів як одне ціле, як атомний залишок, ми фактично використовуємо ще одне наближення. Така гіпотеза «твердих» іонів (атомних залишків) фізично обґрунтована сильною взаємодією внутрішніх електронів з ядром і вимагає поправки на певну «деформувальність» лише при врахуванні взаємодії носіїв струму з коливаннями ґратки при розв'язанні кінетичних проблем.

$$u_{j\vec{k}}(\vec{r} + \vec{n}) = u_{j\vec{k}}(\vec{r}),$$

якщо  $\vec{n}$  — вектор ґратки (розглядаємо просту ґратку).

У зв'язку з цим у наступному наближенні маємо

$$B = e^2 \sum_j \int \frac{|u_{j\vec{k}}(x', y', z')|^2 d\tau'}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}}. \quad (44.3)$$

Здійснимо трансляцію  $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{n}$ :

$$B(\vec{r} + \vec{n}) = e^2 \sum_j \int \frac{|u_{j\vec{k}}(x', y', z')|^2 d\tau'}{\sqrt{(x-x' + n_1 a_1)^2 + (y-y' + n_2 a_2)^2 + (z-z' + n_3 a_3)^2}}. \quad (44.4)$$

Після заміни змінних

$$x' = x'' + n_1 a_1, \quad y' = y'' + n_2 a_2, \quad z' = z'' + n_3 a_3 \quad (44.5)$$

одержимо

$$B(\vec{r} + \vec{n}) = \sum_j \int \frac{|u_{j\vec{k}}(x'' + n_1 a_1, y'' + n_2 a_2, z'' + n_3 a_3)|^2 dx'' dy'' dz''}{\sqrt{(x-x'')^2 + (y-y'')^2 + (z-z'')^2}} \quad (44.6)$$

і, завдяки періодичності «амплітуди»  $u_{j\vec{k}}$ ,

$$B(\vec{r} + \vec{n}) = e^2 \sum_j \frac{|u_{j\vec{k}}(x'', y'', z'')|^2 d\tau''}{\sqrt{(x-x'')^2 + (y-y'')^2 + (z-z'')^2}} = B(\vec{r}). \quad (44.7)$$

Одержаний результат є точним для безмежного кристала, коли інтегрування поширюється на весь простір. Поняття періодичності у точному розумінні слова треба застосовувати до суми

$$B(x, y, z) + U_0, \quad (44.8)$$

яка відповідає умові електричної нейтральності кристала в цілому. Отже, при послідовному уточненні самоузгодженого потенціалу за методом Хартрі властивість періодичності повного потенціалу (44.8) буде зберігатися.

Наведені міркування показують, шляхом яких наближень ми приходимо до зведення задачі про  $N$  взаємодіючих електронів у полі нерухомої іонної ґратки до  $N$  одноелектронних задач (однакових) про рух одного електрона у деякому просторово-періодичному полі, період якого співпадає з періодом ґратки. У § 16 ми вивчили енергетичний спектр електрона в періодичному полі, а зараз розглянемо основи так званої зонної теорії кристалів.

#### Основи зонної теорії кристалів

Розглянемо тепер елементи теорії, яка дає змогу вивчити характер хвильових функцій і енергетичного спектра електрона в періодичному полі тривимірної ґратки.

Припустимо спочатку, що потенціал ґратки малий в порівнянні з енергією електрона. Тоді в рівнянні Шредінґера потенціальну енергію  $V$  можна розглядати як збурення, а незбуреною задачею вважати рівняння Шредінґера для вільного електрона. Такий підхід відомий під

назвою наближення, що виходить з вільних електронів, і був вперше розвинений Бете і Пайерлсом<sup>1</sup>. Отже, рівняння

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)\psi = 0 \quad (44.9)$$

будемо розв'язувати за теорією збурень. Незбурене рівняння

$$\Delta\psi^0 + \frac{2m}{\hbar^2} E^0 \psi^0 = 0 \quad (44.10)$$

має розв'язками плоскі хвилі<sup>2</sup>

$$\psi^0 = e^{i(\vec{k}\vec{r})} \quad (44.11)$$

і відповідні власні значення дорівнюють:

$$E^0 = \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (44.12)$$

Накладаючи умову періодичності (див. § 16):

$$\psi(\vec{r} + n_1 \vec{G}a_1 + n_2 \vec{G}a_2 + n_3 \vec{G}a_3) = \psi(\vec{r}),$$

при якій

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{G} (\kappa_1 \vec{b}_1 + \kappa_2 \vec{b}_2 + \kappa_3 \vec{b}_3)$$

і нормуючи функції  $\psi^0$  в основній області

$$\psi^0 = \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{k}\vec{r})}, \quad (44.13)$$

де  $\Omega$  — об'єм основної області, одержимо в першому наближенні теорії збурень

$$E^1 = \int_{\Omega} V |\psi^0|^2 d\tau = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V d\tau = V_{000}; \quad (44.14)$$

поправка першого наближення до енергії дорівнює просторовому середньому від періодичної потенціальної енергії, а  $V_{000}$  — є постійний член в розкладі  $V$  у потрійний ряд Фур'є.

Друге наближення, як відомо, можна записати так:

$$E^2 = \sum_n \frac{|\int \psi_n^0 \bar{\psi}_n^0 V d\tau|^2}{E_n^0 - E_n^0} = \sum_{\vec{k}', \vec{k}'', \vec{k}'''} \frac{|\int e^{i(\vec{k}'\vec{r})} e^{-i(\vec{k}'', \vec{r})} V d\tau \Omega^{-1}|^2}{E_{\vec{k}'}^0 - E_{\vec{k}''}^0}. \quad (44.15)$$

Далі, оскільки  $V$  має період кристалічної ґратки, то матричний елемент

$$V_{\vec{k}\vec{k}'} = \Omega^{-1} \int V e^{i(\vec{k}-\vec{k}', \vec{r})} d\tau \quad (44.16)$$

відмінний від нуля лише тоді, коли експонента володіє тим же періодом, тобто, коли

$$\vec{k}' - \vec{k} = 2\pi\vec{g}. \quad (44.17)$$

<sup>1</sup> R. Peierls, Ann. d. Phys., 4, 121 (1930); H. Bethe, Ann. d. Phys., 97, 55 (1928).

<sup>2</sup> Тут  $\vec{k}$  так званий «вільний хвильовий вектор».

У цьому випадку  $V_{kk'}$  дорівнює  $V_g$ -коефіцієнту Фур'є у розкладі потенціальної енергії і, таким чином,

$$E^2 = \sum_{\vec{g}} \frac{|V_g|^2}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k}+2\pi\vec{g}}^0} = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\vec{g}} \frac{|V_g|^2}{k^2 - (k + 2\pi\vec{g})^2}, \quad (44.18)$$

або

$$E^2 = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{\vec{g}} \frac{|V_g|^2}{(\vec{g}, \vec{k} + \pi\vec{g})}. \quad (44.19)$$

Для того, щоб прийнята нами схема теорії збурень була поправною, знаменники у формулах (44.18), (44.19) не повинні бути малими; коли для якого-небудь вектора оберненої ґратки  $\vec{g}$  наближено виконується умова

$$k^2 = (\vec{k} + 2\pi\vec{g})^2, \quad (44.20)$$

то збурення, яке вноситься ґраткою, перестає бути малим. Для всіх  $\vec{k}$ , для яких умова (44.20) хоч наближено виконується, ми маємо пору-

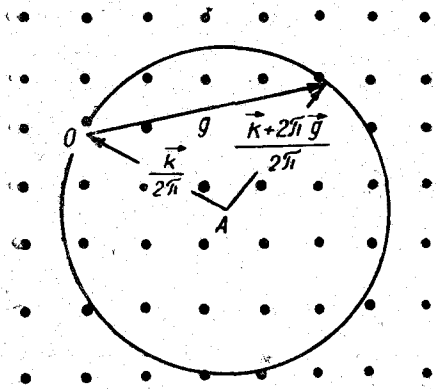


Рис. 34

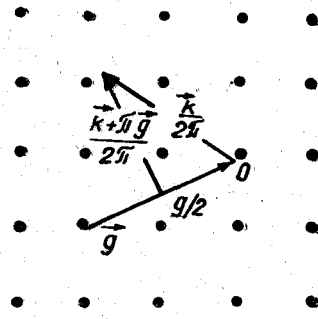


Рис. 35

шення збіжності ряду теорії збурень і не можемо користуватись виведеними формулами. Умова (44.20) збігається з умовою Лауе—Брегга для відбиття електронної хвилі від плоскої сітки ґратки — вектор  $\vec{k} + 2\pi\vec{g}$  є хвильовим вектором відбитої хвилі.

Для наочного встановлення умов виконання (44.20) при заданому векторі  $\vec{k}$  падаючої електронної хвилі використаємо так звану побудову Евальда<sup>1</sup>. Накреслимо обернену ґратку, відповідну до розглядуваного кристала і проведемо з точки, обраної за початок, вектор  $-\frac{\vec{k}}{2\pi}$ . Вектор, проведений з кінцевої точки вектора  $-\frac{\vec{k}}{2\pi}$  (точки поширення) у вузол  $\vec{g}$ , дорівнюватиме  $\frac{\vec{k}}{2\pi} + \vec{g}$ . Якщо тепер побудувати навколо точки поширення сферу з радіусом  $\frac{k}{2\pi}$  (сфера поширення, див. рис. 34), то

<sup>1</sup> Р. Р. Ewald, Ann. d. Phys. 54, 519, 557 (1917). Див. Г. Бете и А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, ОНТИ, Л.—М., (1938), § 11.

умова (44.20) буде виконуватись для всіх точок  $\vec{g}$ , які лежать на сфері поширення або поблизу її. Для того, щоб встановити, для яких  $\vec{k}$  при фіксованому  $\vec{g}$  має місце умова Лауе—Брегга, використаємо метод Бріллюена<sup>1</sup>. З (44.19) бачимо, що знаменник у формулі для  $E^2$  дорівнює нулеві, коли  $\vec{g} \perp \vec{k} + \pi\vec{g}$ . Розглянемо знову обернену ґратку та зобразимо площину, перпендикулярну до вектора  $\vec{g}$ , яка проходить на віддалі  $\frac{g}{2}$  від початку. Після цього проведемо з початкової точки хвильовий вектор  $\frac{\vec{k}}{2\pi}$  (див. рис. 35). Якщо кінцева точка цього вектора лежить у побудованій площині, то умова  $\vec{g} \perp \vec{k} + \pi\vec{g}$  задовольняється.

Уявімо собі, що таку побудову ми проробили для всіх  $\vec{g}$ , тобто побудуємо обернену ґратку з сталою ґратки, рівною половині сталої первісної ґратки і через кожний вузол проведемо площину, нормальну до лінії, що з'єднує його з початком. Тоді бреггівського відбиття слід чекати для всіх тих хвиль, для яких кінцева точка хвильового вектора  $\frac{\vec{k}}{2\pi}$  буде розташована поблизу побудованих площин. Площини, поблизу яких виконується умова Брегга, ділять  $\vec{k}$ -простір на багато зон, які називаються зонами Бріллюена. Хвильовий вектор  $\vec{k}$  тут не є приведеним, і для того, щоб енергія була однозначною функцією від  $\vec{k}$ , можна покласти вимогу неперервності енергії як функції від  $\vec{k}$ , в межах кожної бріллюєнівської зони і додатної раптової зміни при переході через граничну зону назовні. При такій умові в граничному випадку  $V \rightarrow 0$  хвильова функція електрона неперервно переходить у функцію вільного електрона (а хвильовий вектор можна називати вільним на відміну від приведенного). Повернемося тепер до нашої задачі і припустимо, що при заданому  $\vec{k}$  умова Брегга наближено виконується лише для одного  $\vec{g}$ . Ми маємо тут випадок близьких власних значень (див. § 10). За загальною теорією, за функцію нульового наближення необхідно обрати лінійну комбінацію власних функцій, що відповідають розглядуваним двом близьким рівням:

$$\psi^0 = c_1 e^{i(\vec{k}\vec{r})} + c_2 e^{i(\vec{k}+2\pi\vec{g}, \vec{r})}, \quad (44.21)$$

і за звичайним методом ми одержимо

$$E = \frac{\hbar^2}{4m} [k^2 + (\vec{k} + 2\pi\vec{g})^2] + V_{000} \pm \sqrt{|V_g|^2 + \frac{\hbar^4}{m^2} (\pi\vec{g}, \vec{k} + \pi\vec{g})^2}. \quad (44.22)$$

Позначимо тепер складову хвильового вектора у напрямку  $\vec{g}$  через  $-\vec{k}'$ , а складову, перпендикулярну до  $\vec{g}$ , через  $\vec{k}''$ . Тоді

$$E_{\vec{k}+2\pi\vec{g}}^0 - E_{\vec{k}}^0 = \frac{\hbar^2}{2m} [(\vec{k} + 2\pi\vec{g})^2 - k^2] = \frac{\hbar^2}{2m} [4\pi(\vec{k}\vec{g}) + 4\pi^2 g^2] = \frac{2\hbar^2}{m} \pi\vec{g}(\pi\vec{g} - \vec{k}'). \quad (44.23)$$

<sup>1</sup> Див. Л. Бріллюен, Квантовая статистика, ГНТИУ, Харьков—Київ (1934), §§ 97—99; L. Brillouin, C. r. Acad. Sci. Paris, 191, 198, 292 (1930).

Умова Брегга задовольняється, коли

$$\eta = \pi g - k' = 0, \quad (44.24)$$

де  $\eta$  — називається недостатком резонансу. Складові  $k'$ ,  $k''$  визначаються рівняннями  $k' = -k' \frac{g}{g}$ ,  $(k', g) = 0$ ,  $k^2 = k'^2 + k''^2$ . Отже, для  $E$  можемо записати вираз

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k''^2 + E_g + V_{000} + \frac{\hbar^2}{2m} \eta^2 \pm \sqrt{V_g^2 + 2E_g \frac{\hbar^2}{m} \eta^2}, \quad (44.25)$$

де  $E_g = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 g^2$  має зміст кінетичної енергії електрона, що рухається перпендикулярно до відбиваючої сітки і відбивається за Бреггом. Припустимо, що умова Брегга наближено виконується, тобто, згідно з (44.23),

$$\eta \ll \pi g \frac{V_g}{2E_g} \quad (44.26)$$

$$(|E_{\vec{k}+2\pi\vec{g}} - E_{\vec{k}}| \ll 2|V_g|).$$

Ми можемо розкласти вираз для енергії в ряд за степенями  $\eta$  і одержимо

$$E_1 = E_g + \frac{\hbar^2}{2m} k''^2 + V_{000} + |V_g| + \frac{\hbar^2}{2m} \eta^2 \left( \frac{2E_g}{|V_g|} + 1 \right) + \dots \quad (44.27)$$

$$E_2 = E_g + \frac{\hbar^2}{2m} k''^2 + V_{000} - |V_g| - \frac{\hbar^2}{2m} \eta^2 \left( \frac{2E_g}{|V_g|} - 1 \right) + \dots$$

відповідно, для вищого і нижчого власних значень. Коли бреггівська умова виконується точно ( $\eta = 0$ ), ми одержуємо два власні значення, які віддалені одне від одного на величину  $2|V_g|$ :

$$E_{\max} = E_g + V_{000} + \frac{\hbar^2}{2m} k''^2 + |V_g|$$

$$E_{\min} = E_g + V_{000} + \frac{\hbar^2}{2m} k''^2 - |V_g|. \quad (44.28)$$

При неточному виконанні умови Брегга більше власне значення лежить вище  $E_{\max}$ , а менше нижче  $E_{\min}$ . Отже, між  $E_{\max}$  та  $E_{\min}$  (при заданому  $k''$ ) не лежить ні одного власного значення енергії електрона. Таким чином визначається заборонена смуга енергії.

Наближення, що виходить із зв'язаних електронів. Метод Блоха<sup>1</sup>

Будемо виходити тепер з іншого припущення і вважатимемо, що енергія зв'язку електронів з атомами кристала багато більша за кінетичну енергію їх руху крізь ґратку. Відповідна модель виглядає так, що електрон більшість часу перебуває коло якого-небудь атома ґратки і лише іноді переходить від одного атома до другого. Знання потенціальної енергії в областях між атомами не є для нас зараз важливим, оскільки ці області є потенціальними бар'єрами і хвильова

функція там мала. В області же поблизу атома хід потенціальної енергії повинен бути схожим до ходу потенціальної енергії електрона у вільному атомі. Отже, власна функція електрона безпосередньо поблизу вузла ґратки повинна бути досить близькою до власної функції деякого квантового стану вільного атома  $\psi_0$ .

Коли ми обмежимося розглядом  $s$ -станів, для яких функція електрона у вільному атомі залежить лише від віддалі до ядра, та ґратками Браве, то якщо електрон перебуває біля атома номер  $n$ , його власну функцію можна апроксимувати так:

$$\psi \sim c \psi_0(|\vec{r} - \vec{n}|), \quad (44.29)$$

де  $\vec{r}$  — радіус-вектор електрона, а  $\vec{n}$  — вектор ґратки, який визначає положення відповідного вузла ґратки. Якщо ми тепер врахуємо трансляційне виродження, яке в зв'язку з тим, що в нульовому наближенні ми припускаємо, що електрон знаходиться поблизу одного з атомів і нехтуємо впливом інших атомів на нього, каже, що енергія залишиться незмінною, на якому би атомі (вузлі) з основної області не перебував електрон (в тому самому стані), то мусимо написати для нульового наближення хвильової функції

$$\psi = \sum_{\vec{n}} c_{\vec{n}} \psi_0(|\vec{r} - \vec{n}|), \quad (44.30)$$

і, нарешті, згідно з теоремою Блоха,

$$\psi_k = \sum_{\vec{n}} c e^{i(\vec{k}\vec{n})} \psi_0(|\vec{r} - \vec{n}|). \quad (44.31)$$

Функція (44.31) задовольняє всім вимогам. Біля вузла  $\vec{n}$  головне значення має тільки  $\psi_0(\vec{r} - \vec{n})$ , і далі,

$$\begin{aligned} \psi_k(\vec{r} + \vec{m}) &= c \sum_{\vec{n}} e^{i(\vec{k}\vec{n})} \psi_0(|\vec{r} + \vec{m} - \vec{n}|) = \\ &= c e^{i(\vec{k}\vec{m})} \sum_{\vec{n}} e^{i(\vec{k}, \vec{n} - \vec{m})} \psi_0(|\vec{r} - (\vec{n} - \vec{m})|), \end{aligned}$$

тобто

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{m}) = e^{i(\vec{k}\vec{m})} \psi_k(\vec{r}),$$

у згоді з теоремою Блоха (див. § 16)<sup>1</sup>.

За загальною теорією,

$$E = \frac{\int \bar{\psi} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \psi d\tau}{\int |\psi|^2 d\tau}, \quad (44.32)$$

де  $\psi$  — хвильова функція, а  $V(\vec{r})$  — повний потенціал. Якщо  $U(r)$  — потенціальна енергія електрона у вільному атомі, то  $\psi_0$  задовольняє рівняння

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_0 - U(r) \right) \psi_0 = 0, \quad (44.33)$$

<sup>1</sup> В розглядуваному методі Блоха використовується приведений вектор  $\vec{k}$ .

<sup>1</sup> F. Bloch, Zs. f. Phys. 52, 555 (1929); Див. Г. Бете и А. Зоммерфельд. Электронная теория металлов, § 12.

де  $E_0$  — повна енергія електрона у вільному атомі. Підставляючи (44.31) у (44.32), з урахуванням (44.33), одержимо

$$E = E_0 + \frac{\int \sum_{\vec{n}'} e^{-i(\vec{k}\vec{n}')} \bar{\psi}_0(|\vec{r}-\vec{n}'|) \sum_{\vec{n}} e^{i(\vec{k}\vec{n})} (V(\vec{r}) - U(|\vec{r}-\vec{n}|)) \psi_0(|\vec{r}-\vec{n}|) d\tau}{\int \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{n}'} e^{i(\vec{k}, \vec{n}-\vec{n}')} \bar{\psi}_0(|\vec{r}-\vec{n}'|) \psi_0(|\vec{r}-\vec{n}|) d\tau} \quad (44.34)$$

Для ґраток Браве інтеграли залежать лише від різниці  $\vec{n}-\vec{n}'$ , а не від  $\vec{n}$  та  $\vec{n}'$ , зокрема, з огляду на це сума по одному з індексів, наприклад  $\vec{n}'$ , дасть множник  $G^3$ , який скорочується. Якщо далі зробити заміну  $\vec{n}-\vec{n}' \rightarrow -\vec{n}$  та  $\vec{r}-\vec{n} \rightarrow \vec{r}$ , то для енергії електрона в ґратці одержимо

$$E = E_0 + \frac{\sum_{\vec{n}} \int \bar{\psi}_0(|\vec{r}-\vec{n}|) [V(\vec{r}) - U(r)] \psi_0(r) e^{-i(\vec{k}\vec{n})} d\tau}{\sum_{\vec{n}} \int \bar{\psi}_0(|\vec{r}-\vec{n}|) \psi_0(r) e^{-i(\vec{k}\vec{n})} d\tau} \quad (44.35)$$

Для обчислення сум по  $\vec{n}$  треба взяти до уваги такі міркування. При великих  $|\vec{n}|$  функції  $\psi_0(r)$  та  $\bar{\psi}_0(|\vec{r}-\vec{n}|)$  майже не перекриваються і інтеграли, практично, обертаються в нуль, тому ми можемо обмежити суму лише тими  $\vec{n}$ , що відповідають найближчим сусідам вузла з  $\vec{n}=0$ . У знаменнику член з  $\vec{n}=0$  набагато більший від всіх інших, бо  $\int |\psi_0(r)|^2 d\tau = 1$ , а  $\int \bar{\psi}_0(|\vec{r}-\vec{n}|) \psi_0(r) d\tau = S \ll 1$  вже для найближчих сусідів<sup>1</sup>. У чисельнику, навпаки, вклад від атома  $\vec{n}=0$  та вклади від сусідів — того самого порядку. Дійсно, інтеграл

$$K = \int |\psi_0(r)|^2 [V(\vec{r}) - U(r)] d\tau \quad (44.36)$$

буде зменшений завдяки тому, що різниця  $V(\vec{r}) - U(r)$  мала при  $r \approx 0$ , а інтеграл

$$A_{\vec{n}} = \int \bar{\psi}_0(|\vec{r}-\vec{n}|) [V(\vec{r}) - U(r)] \psi_0(r) d\tau \quad (44.37)$$

буде збільшений коло сусіднього атома, бо при  $r \approx \vec{n} \neq 0$  потенціал нульового атома  $U(r)$  у цьому місці майже дорівнює нулеві, а  $V(\vec{r})$  досить велике.

Таким чином, ми можемо нехтувати інтегралами неортогональності  $S$  у порівнянні з одиницею, але повинні зберігати  $A$  поряд з  $K$ . При таких умовах маємо

$$E = E_0 + K + \sum_{\vec{n} \neq 0} A_{\vec{n}} \exp[-i(\vec{k}\vec{n})], \quad (44.38)$$

<sup>1</sup> Треба мати на увазі, що функції  $\psi_0(|\vec{r}-\vec{n}|)$  та  $\bar{\psi}_0(|\vec{r}-\vec{n}'|)$  при  $\vec{n} \neq \vec{n}'$  не є ортогональними, бо вони є функціями різних атомів.

де сума поширюється по всіх найближчих сусідах атома  $\vec{n}=0$ . Нехай кожний атом має  $Z$  найближчих сусідів (координаційне число), які всі однаково віддалені від нульового атома, причому всі атоми в ґратці вважаємо однаковими. Тоді, позначивши через  $A$  значення інтеграла  $A_{\vec{n}}$  при переході до якого-небудь сусіда, одержимо

$$E = E_0 + K + A \sum_{\vec{n}} e^{-i(\vec{k}\vec{n})} \quad (44.39)$$

Для простої кубічної ґратки сусіди нульового атома мають координати  $n_i = \pm 1$ ,  $n_k = 0$  ( $i, k = 1, 2, 3$ ), отже, підставляючи ці значення  $n_1, n_2, n_3$ , приходимо до виразу

$$E = E_0 + K + 2A (\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta), \quad (44.40)$$

де  $\xi = (\vec{k} \vec{a}_1)$ ,  $\eta = (\vec{k} \vec{a}_2)$ ,  $\zeta = (\vec{k} \vec{a}_3)$ .

У виразі для енергії ми маємо три частини. Перша  $E_0$  є енергія електрона у вільному атомі. Постійний додаток  $K$  описує потенціальну енергію електрона в полі, створеному всіма іншими атомами (крім того, на якому перебуває електрон), усереднену за допомогою хвильової функції того атома, на якому знаходиться електрон. Головне значення має третій додаток, який показує, що кожному дискретному рівню енергії вільного атома відповідає в періодичному полі ґратки ціла смуга щільно розташованих рівнів, ширина якої для нашого прикладу простої ґратки  $12A$ . В середині смуги енергії із зростанням квазіімпульсу енергія зростає, бо  $A$  взагалі від'ємне (у всякому разі для моделі  $s$ -станів, яку ми розглянули).

Для малих значень квазіімпульсу (малі  $\xi, \eta, \zeta$ ) косинуси можна розкласти в ряд, і ми одержимо в квадратичному наближенні

$$E = E_0' + |A|k^2, \quad (44.41)$$

де  $E_0' = E_0 + K + 6A$  є нижньою границею дозволеної смуги енергії. Таким чином, поблизу краю смуги енергія квадратично залежить від квазіімпульсу і залежність ця формально подібна до залежності енергії від імпульсу для вільного електрона (треба мати на увазі, що за раз  $\vec{k}$  — приведений хвильовий вектор, а для вільного електрона  $\vec{k}$  — «вільний»). На підставі цього формулу (44.41) можна переписати так:

$$E = E_0' + \frac{h^2}{2m^*} k^2, \quad (44.42)$$

де  $m^* = \frac{h^2}{2|A|}$  — так звана ефективна маса.

Маючи на увазі приведений хвильовий вектор  $\vec{k}$ , ми розглядаємо лише такі значення хвильових векторів  $\vec{k}$ , кінцеві точки яких потрапляють у найбільш внутрішню зону Бріллюена. Для простої кубічної ґратки ця зона має форму куба ( $-\pi < \xi, \eta, \zeta < \pi$ )<sup>1</sup>.

Розгляд двох протилежних за змістом наближень у теорії триви-

<sup>1</sup> Для іншого типу ґраток ми одержуємо дещо інші результати. Так, наприклад, для ґранцеваної кубічної ґратки маємо  $E_0' = E_0 + K + 12A$  ( $Z=12$ ), а для об'ємноцентрованої:  $E_0' = E_0 + K + 8A$  ( $Z=8$ ); для останньої перша зона Бріллюена має форму ромбічного додекаедра.



мірного періодичного поля показує, що в обох «граничних» випадках ми одержали якісно тотожні результати. Головними є два висновки.

1. Спектр енергії у задачі про електрон у періодичному полі є неперервним спектром, в якому існують розриви, — смуги дозволеної енергії, взагалі кажучи, розділяються смугами заборонених значень енергії.

2. Характеристика цих смуг така: з ростом енергії ширина дозволених смуг збільшується, а ширина заборонених смуг зменшується.

Якщо застосувати розвинену зонну теорію до задач про реальні кристали, незважаючи на грубість наближень, що лежать в її основі, то ясно, що при малих енергіях електронів кращим є наближення, що виходить із зв'язаних електронів, а при досить великих енергіях перевага на боці наближення, що виходить із вільних електронів.

#### Заповнення смуг енергії

Як ми знаємо (§ 16), число станів в енергетичній смузі дорівнює числу атомів в основній області. Отже, коли кожний з  $G^3$  атомів приносить з собою у кристал один електрон, то всі ці  $G^3$  електронів можна розмістити в найнижчій смузі. Коли врахувати спин електрона, то кількість станів, у яких можна розмістити електрони, подвоюється. Так, коли в вільному атомі була зайнятою лише  $K$ -оболонка (гелій), то при утворенні кристала електрони заповнили би нижчу смугу енергій (це відповідає в просторі квазіімпульсів першій зоні Бріллюена). Аналогічне становище буде для всіх атомів з замкненими оболонками. Доти, доки ми не беремо до уваги можливості перекриття смуг енергії, відповідні смуги будуть повністю зайняті електронами з замкнених оболонок атомів. Отже, у випадку атомів, що мають тільки замкнені оболонки, існуютимуть цілком заповнені смуги енергії, а вище них цілком пусті смуги.

Найвищу із заповнених смуг ми будемо називати нормальною зоною, а найнижчу з незаповнених смуг — зоною провідності. Кристал, для якого енергетична зонна схема характерна тим, що нормальна зона цілком заповнена, а зона провідності пуста, є діелектриком (або напівпровідником; див. далі).

Оскільки всі стани руху у нормальній зоні є зайнятими, електрони, стани яких належать до цієї зони, не можуть створювати результуючого струму. У кожний момент кількість електронів, які рухаються крізь ґратку в даному напрямку, є рівною кількості електронів, що рухаються в протилежному напрямку. Прикладене ззовні поле не змінює положення, бо перерозподіл електронів по імпульсах, необхідний для того, щоб частину електронів, які рухаються в напрямку, протилежному до напрямку електричних сил, перевести в стани руху вздовж цього напрямку, є неможливим у межах нормальної зони через зайнятість станів<sup>1</sup>.

Такий кристал може почати проводити струм лише тоді, коли частина електронів нормальної зони, внаслідок збудження кристала, переїде в пусту зону провідності. Збудження кристала може реалізуватись завдяки нагріванню, опромінюванню і т. д.

Якщо ширина забороненого інтервалу енергій між нормальною зо-

<sup>1</sup> Якщо поля  $< 10^6$  в/см. При досить великих полях можливий перехід з нормальної зони у зону провідності шляхом тунельного ефекту.

ною та зоною провідності є великою (рис. 36), то кристал з розглянутою схемою заповнення станів є діелектриком (ізолятором). Коли ж цей інтервал не є великим (рис. 37), то ми маємо справу з напівпровідником.

У випадку металів зонна теорія приводить до іншої картини заповнення енергетичних смуг. Для металів характерним є (знову, доки ми

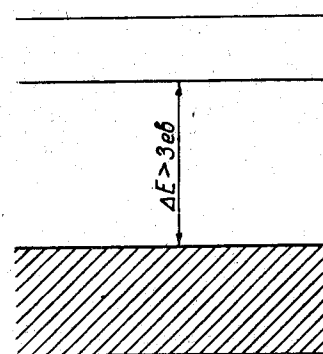


Рис. 36.

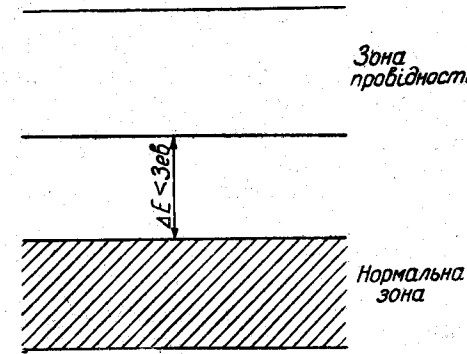


Рис. 37.

не розглядаємо можливості перекриття смуг енергії) цілковите заповнення нормальної зони та лише часткове заповнення зони провідності. Те, що кристал з такою енергетичною схемою буде провідником, є очевидним, бо у зоні провідності до заповнених рівнів як завгодно близько (практично) підходять рівні вакантні. У зв'язку з цим, як завгодно мале (в принципі) зовнішнє поле викликає результуючий струм.

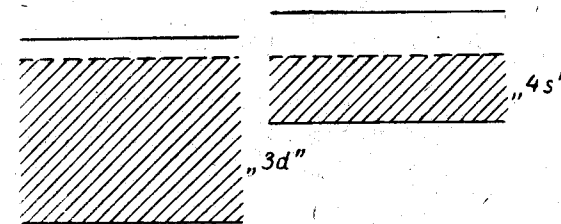


Рис. 38.

Взагалі кажучи, структура енергетичних смуг тривимірної ґратки є складною і загальне чітке правило важко сформулювати. Загальна теорія руху електрона в періодичному полі (§ 16) дозволяє подати таке загальне твердження: кристали, утворені з атомів з непарним порядковим номером та з структурою простої ґратки Браве, повинні бути металами. Неметалічні кристали повинні утворюватись з атомів, які мають парний порядковий номер, або мати структуру, при якій до елементарної ячейки входить парне число атомів.

Для ряду металів треба вважати, що має місце перекриття енергетичних смуг. Наприклад, для  $Cu$  ми можемо чекати, що смуга, яка відповідає атомному рівню  $3d$ , перекриється смугою, що відповідає стану  $4s$ , оскільки віддаль між цими термами вільного атома є малою ( $\sim 1,44eV$ ) і може бути меншою за ширину відповідних смуг. Внаслідок перекриття смуга « $4s$ » буде заповненою більше ніж наполовину, а смуга « $3d$ » буде обсаджена електронами неповністю (рис. 38).

Аналогічне становище має місце для Ag і Au та ряду інших металів. Наприклад, для Mg повинні перекриватись смуги «3s» та «3p», інакше смуга «3s» була б повністю зайнятою, а смуга «3p» — пустою, а це відповідало би діелектричній схемі енергетичного спектра.

#### Загальне обговорення зонного наближення

Як ми бачили, два цілком різних наближення, а саме: наближення вільних та зв'язаних електронів приводять до однакових якісних тверджень відносно енергетичного спектра електронів у кристалі. Це не означає, однак, що яка-небудь з розглянутих моделей є доброю для всіх електронів кристала. Досить вказати, що було би фізично невірним застосовувати уявлення про майже вільні електрони та зони Брілюена до К-електронів. Краще електрони внутрішніх оболонок вважати належними до атомного залишку і лише зовнішні електрони розглядати за одним з двох розглянутих методів (метод Пайерлса та метод Блоха) або за допомогою іншої моделі.

Як вказав Френкель<sup>1</sup>, основні положення зонної теорії можуть бути застосовані до «зайвих» по відношенню до кристала електронів. Ці зайві електрони можуть бути внесені до ячейки ззовні кристала або з'явитися в результаті пересадки електрона з одного нормального атома на другий атом (у випадку іонного кристала треба говорити про пересадку з одного нормального іона на другий).

Отже, коли говорити взагалі про можливість застосування зонної теорії, то тільки по відношенню до цих зайвих електронів. При цьому зонне наближення буде вірним для цих зайвих електронів, коли виконуються такі умови:

1. Концентрація «аномальних» атомів (з зайвим електроном) повинна бути настільки малою, щоб можна було вважати кожний колективізований зайвий електрон таким, що «загубився» серед нормальних, однакових атомів.

2. Середня віддаль між «аномальними» атомами повинна бути так великою, щоб взаємодію між зайвими електронами не треба було враховувати.

3. Треба, нарешті, щоб поява зайвого електрона на атомі (чи іоні у іонному кристалі) не змінювала стану власних електронів атома.

Всі ці якісні умови не виконуються у випадку металів, а у випадку неметалічних кристалів ці умови часто можна вважати наближено задоволеними. У зв'язку з цим, зонна теорія як теорія руху електрона в періодичному полі, строго кажучи, не має змісту для металів і, на згадку, в ряді питань теорії діелектриків та напівпровідників є задовільним наближенням.

Відмітимо, що зонна теорія історично вперше була розвинена саме для металів і привела до цілого ряду важливих успіхів. Цей факт, що теорія не обгрунтована у випадку металів, приводить для них у цілій низці питань до добрих результатів, вимагає спеціального пояснення, яке міститься у багатоелектронній теорії кристалів, що розкриває зміст поняття «носіїв струму» в кристалах.

Розглянемо зараз деякі питання зонної теорії, маючи на увазі неметалічні кристали. Передусім, повернемося до схеми енергетичного спектра.

При абсолютному нулі температури та відсутності можливостей

<sup>1</sup> Я. И. Френкель, Вестник АН СССР № 10 (1946).

збудження кристала через його опромінення енергетична схема зводиться до заповненої нормальної зони та пустої зони провідності<sup>1</sup>. При наявності збудження теплової чи іншої природи електрон з нормальної зони може бути переведений до зони провідності, при цьому в нормальній зоні залишається вакантний стан — дірка. Перехід електрона у зону провідності та утворення дірки в нормальній зоні відповідає виникненню двох «аномальних» атомів (чи іонів) у ґратці, достатньо віддалених один від одного.

Переміщенню електрона в зоні провідності та переміщенню дірки в нормальній зоні відповідають переміщення «аномальних» станів атомів по ґратці. Рекомбінація протилежних аномальних станів означає в зонній схемі перехід електрона із зони провідності у дірку в нормальній зоні.

Процеси утворення пари електрон-дірка та їх рекомбінація виходять за рамки зонної теорії. У зонну схему також не вкладаються стани, в яких електрон та дірка не є достатньо віддаленими, так що взаємодія між ними є помітною (екситон Мотта). Не має місця в зонній схемі також збудження, при якому електрон не переноситься з одного атома на інший, а переходить у більш високий стан (електрон та дірка на одному атомі — екситон Френкеля). Ці особливі збудження кристала, як і деякі інші, може розглядати лише багатоелектронна теорія.

Незважаючи на те, що в електричному сенсі дірка веде себе як додатній заряд, в рамках зонної схеми знаходить тлумачення лише зона провідності. Тлумачення нормальної зони за Блохом є фактично неможливим.

Описуючи рух зайвого електрона, тобто електрона в зоні провідності (при виконанні сформульованих вище умов), ми в задовільному наближенні формулюємо одноелектронну задачу. Ті ж електрони, що заповнюють нормальну зону, є власними електронами ґратки і їх опис не може бути зведений до одноелектронної задачі. Електрони нормальної зони описуються хвильовою функцією системи частинок і при наявності дірки в колективній хвильовій функції буде бракувати сукупності координат відсутнього електрона — така функція в деякому розумінні описує одну дірку.

Перш ніж перейти до багатоелектронної теорії кристалів, розглянемо ще деякі питання, які не виходять за межі одноелектронного підходу.

#### § 45. Порушення періодичності потенціалу. Дефекти ґратки

Всяке порушення ідеальності кристалічної ґратки веде до порушення періодичності потенціалу. Дефекти у структурі ґратки ведуть до виникнення в енергетичному спектрі електрона дискретних рівнів, розташованих в забороненому інтервалі енергій. Ці рівні називаються локальними у зв'язку з тим, що відповідна хвильова функція володіє більш-менш різким максимумом в області дефекту і швидко спадає з відстанню від нього<sup>2</sup>.

Дефекти можуть бути різного типу, як зв'язані з порушенням внутрішньої структури, так і з наявністю сторонніх домішок. Навіть тоді, коли немає порушень структури і домішок, наявність граничної

<sup>1</sup> Заповнених зон може бути декілька, а пустих зон є багато, але досить розглядати найвищу з заповнених (нормальна) та найнижчу з пустих (зона провідності).

<sup>2</sup> В принципі можливе утворення додаткової «домішкової» зони всередині забороненої смуги основного кристала.

поверхні реального кристала обумовлює порушення періодичності потенціалу. Ми розглянемо лише зміну енергетичного спектра, зв'язану з наявністю граничної поверхні. Наближений розгляд впливу дефектів різного типу можна знайти у спеціальних монографіях, присвячених теорії напівпровідників<sup>1</sup>.

### Поверхневі рівні Тамма<sup>2</sup>

Розглянемо одновимірну модель кристала. Для конкретності змодельюємо гомеополарний кристал, розглядаючи ланцюг однакових атомів, обмежений з одного боку (зліва) і будемо через  $n$  позначати номер атома. Гамільтоніан системи запишемо так:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^*, \quad (45.1)$$

де

$$V^* = \sum_{n=1}^{\infty} U_n(\vec{r}) + B(\vec{r}) = V - V', \quad (45.2)$$

$U_n(x, y, z) = U(x - na, y, z)$  — потенціал  $n$ -го іона,  $B(x, y, z)$  — самоузгоджений потенціал електронів,  $V$  — періодичний потенціал, а  $V'$  — член, який враховує наявність границі і порушує періодичність  $V^*$ ,  $a$  — стала ґратки. Очевидно, що для  $V'$  маємо умову

$$V'(x, y, z) \rightarrow 0, \text{ коли } x \rightarrow \infty. \quad (45.3)$$

Будемо, для спрощення, вважати, що

$$V^* \approx V \text{ при } x > a, \quad (45.4)$$

$$V^* = V - V' \text{ при } x \leq a.$$

Розв'язок рівняння Шредінґера візьмемо у формі

$$\psi(x, y, z) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n(x, y, z), \quad (45.5)$$

де  $\psi_n$  — індивідуальна функція атома  $n$ , яка задовольняє рівняння

$$H_n \psi_n = E_0 \psi_n, \quad H_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_n(\vec{r}). \quad (45.6)$$

Нехай  $\psi_n$  — функції  $s$ -станів. Для знаходження системи коефіцієнтів  $a_n$  застосуємо варіаційний метод. Розглянемо інтеграл

$$J = \int \bar{\psi} (H - E) \psi d\tau = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{n'=1}^{\infty} \bar{a}_n a_{n'} \left\{ (E_0 - E) \int \bar{\psi}_n \psi_{n'} d\tau + \int \bar{\psi}_n (V^* - U_{n'}) \psi_{n'} d\tau \right\} \quad (45.7)$$

і приймемо позначення:

<sup>1</sup> Див. наприклад, Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, ОГИЗ, ГИТТЛ, М.—Л. (1947), гл. III.

<sup>2</sup> И. Е. Тамм, Sow. Phys., 1, 733 (1932); Zs. f. Phys., 76, 849 (1932). Див. И. М. Лифшиц, С. И. Пекар, УФН, LVI, в. 4 (1955). Там наведена повна бібліографія.

$$A_{nn'} = \int \bar{\psi}_n \psi_{n'} d\tau, \quad B_{nn'} = \int \bar{\psi}_n (V^* - U_{n'}) \psi_{n'} d\tau. \quad (45.8)$$

Умова мінімуму інтеграла  $J$  як функції  $\bar{a}_n, a_n$  дає систему рівнянь:

$$\frac{dJ}{da_n} = \sum_{n'=1}^{\infty} a_{n'} [(E_0 - E) A_{nn'} + B_{nn'}] = 0. \quad (45.9)$$

У зв'язку з апроксимацією потенціалу (45.4) та малим перекриттям сферично-симетричних функцій  $\psi_n$ , ми можемо покласти наближено

$$A_{nn'} = \begin{cases} 1, & n' = n \\ 0, & n' \neq n, \end{cases} \quad B_{nn'} = \begin{cases} \alpha, & n' = n = 2, 3, \dots \\ \alpha', & n' = n = 1 \\ \beta, & n' = n + 1 = 2, 3, \dots \\ \beta', & n' = n - 1 = 1, 2, \dots \\ 0 & \text{в інших випадках.} \end{cases} \quad (45.10)$$

Тоді система (45.9) набирає вигляду — для  $n = 2, 3, \dots$

$$a_n (E_0 - E + \alpha) + \beta (a_{n-1} + a_{n+1}) = 0, \quad (45.11)$$

для  $n = 1$

$$a_1 (E_0 - E + \alpha') + \beta a_2 = 0. \quad (45.12)$$

Будемо шукати розв'язок системи у формі

$$a_n = A e^{i\lambda n} + B e^{-i\lambda n} \quad (45.13)$$

і після підстановки цього виразу в рівняння одержимо

$$\begin{cases} (A e^{i\lambda n} + B e^{-i\lambda n}) (E_0 - E + \alpha + 2\beta \cos \lambda) = 0 \\ A e^{i\lambda} (E_0 - E + \alpha' + \beta e^{i\lambda}) + B e^{-i\lambda} (E_0 - E + \alpha' + \beta e^{-i\lambda}) = 0. \end{cases} \quad (45.14)$$

При розв'язуванні цієї системи рівнянь будемо розрізняти два випадки:

$$(a) \quad A \neq 0, \quad B \neq 0 \quad (45.15)$$

$$(б) \quad A \neq 0, \quad B = 0$$

$$A = 0, \quad B \neq 0.$$

У випадку (а) перше з рівнянь (45.14) дає

$$E = E_0 + \alpha + 2\beta \cos \lambda, \quad (45.16)$$

а підстановка цього виразу у друге рівняння системи приводить до рівності

$$A e^{i\lambda} (\alpha' - \alpha - \beta e^{-i\lambda}) + B e^{-i\lambda} (\alpha' - \alpha - \beta e^{i\lambda}) = 0. \quad (45.17)$$

Отже, коефіцієнти  $A$  та  $B$  виявляються пов'язаними один з одним. Використовуючи цей зв'язок, одержимо

$$a_n = c \{ \beta \sin \lambda n + (\alpha' - \alpha) \sin \lambda (n - 1) \},$$

$$c = \frac{2iA}{(\alpha' - \alpha) e^{-i\lambda} - \beta} = -\frac{2iB}{(\alpha' - \alpha) e^{i\lambda} - \beta}.$$

Із знайденого випливає, що для скінченності функції  $\psi$  на безмежності необхідно, щоб параметр  $\lambda$  був дійсним.

Отже, випадку (а) відповідає дійсне  $\lambda$  і енергетичний спектр, за формулою (45.16), має чисто зонну структуру.

У випадку (б) скінченність  $\psi$ -функції забезпечується завжди, коли  $\lambda = \pi m + i\lambda_1$ , де  $m$  — ціле число, а  $\lambda_1$  — дійсне додатне число. Дійсно, в цьому разі друге з рівнянь нашої системи дає

$$E_0 - E + \alpha' + \beta e^{i\lambda} = 0,$$

звідки

$$e^{-i\lambda} = \frac{\alpha' - \alpha}{\beta}, \quad (45.19)$$

і, оскільки  $\alpha$ ,  $\alpha'$  та  $\beta$  — дійсні числа, це рівняння задовольняється, коли

$$\lambda = \pi m + i\lambda_1 \quad (45.20)$$

$$(-1)^m e^{\lambda_1} = \frac{\alpha' - \alpha}{\beta}. \quad (45.20)$$

При цьому, коли  $(\alpha' - \alpha)/\beta < 0$ , то  $m$  — непарне, а коли  $(\alpha' - \alpha)/\beta > 0$ , то  $m$  — парне.

Перше рівняння системи приводить знов до виразу (45.16). Отже, для розв'язку маємо

$$\psi = \sum_{n=1}^{\infty} A e^{i\lambda n} \psi_n = A \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\beta}{\alpha' - \alpha} \right)^n \psi_n \quad (45.21)$$

і скінченність  $\psi$  у просторі забезпечується умовою

$$\left| \frac{\beta}{\alpha' - \alpha} \right| < 1, \quad (45.22)$$

яка виконується, коли  $\lambda_1 > 0$ .

Хвильовій функції (45.21) при цьому відповідає локальний рівень, положення якого в енергетичній схемі визначається з (45.16), коли підставити знайдений вираз  $\lambda = \pi m + i\lambda_1$

$$E = E_0 + \alpha + 2\beta \cos(\pi m + i\lambda_1) = E_0 + \alpha + 2\beta(-1)^m \cosh \lambda_1; \quad (45.23)$$

звідси, якщо покласти

$$e^{\lambda_1} = \left| \frac{\alpha' - \alpha}{\beta} \right| \gg 1,$$

маємо

$$E = E_0 + \alpha + \beta(-1)^m \left| \frac{\alpha' - \alpha}{\beta} \right|. \quad (45.24)$$

Коли  $\beta > 0$  та  $\alpha' > \alpha$ ,  $m$  — парне число, а коли  $\beta > 0$  і  $\alpha' < \alpha$ ,  $m$  — непарне. Для від'ємного  $\beta$  навпаки, коли  $\alpha' > \alpha$ ,  $m$  — непарне, а коли  $\alpha' < \alpha$ ,  $m$  — парне. Звідси для енергії локального рівня маємо остаточно

$$E = E_0 \mp \alpha'. \quad (45.25)$$

Якщо  $\alpha' > \alpha$ , локальний рівень лежить над зоною, коли  $\alpha' < \alpha$  — під зоною, а коли умова (45.22) не виконується, локальний рівень відсутній. Коли  $A = 0$ ,  $B \neq 0$ , міркування цілком аналогічні.

Одержані результати легко поширюються на випадок гетерополярного кристала — ланцюга з іонів двох сортів в нашій одновимірній моделі.

Існування поверхневих рівнів Тамма відіграє велику роль у поверхневих властивостях напівпровідників та діелектриків. Можна показати, що так само, як у випадку поверхневих рівнів Тамма, порушення ідеальної періодичності кристала іншої природи (дефекти структури, домішки) приводять до появи в енергетичному спектрі локальних рівнів, розташованих у забороненій смузі. Не заглиблюючись далі у розгляд цих питань, відмітимо, що наявність локальних рівнів суттєво визначає фізичні (в першу чергу електричні) властивості напівпровідників, у зв'язку з чим створення в напівпровідникових зразках дефектів чи домішок певного типу дозволяє керувати фізичними властивостями цих кристалів.

#### Метод ефективної маси<sup>1</sup>

Одноелектронна теорія реальних кристалів, яка враховує дефекти структури, може бути розвинена на основі розгляду руху зайвого електрона в періодичному полі ідеальної ґратки та у додатковому полі, яке враховує відхилення від ідеальності. У такий спосіб може бути описаний вплив різноманітних дефектів. Навіть тоді, коли кристал вважати структурно «ідеальним», але врахувати можливість зміщення іонів ґратки зі своїх положень рівноваги, рух електрона визначатиметься не тільки періодичним потенціалом нерухомої ідеальної ґратки, але і додатковим потенціалом, який враховує деформацію ґратки полем самого електрона. Врахування цього ефекту привело до виникнення поляронних<sup>2</sup> та конденсонних уявлень<sup>3</sup>. У першому розглядається взаємодія електрона з оптичними коливаннями ґратки, а в другому — з акустичними.

Беручи до уваги різноманітні порушення періодичності структури в реальних кристалах та можливість дії зовнішніх електричних та магнітних полів, ми можемо твердити, що визначення енергетичного спектра реального кристала в одноелектронній теорії зводиться часто до розв'язування рівняння Шредінґера

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + W(\vec{r}) + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (45.26)$$

де  $W$  — періодичний потенціал ідеальної ґратки, а  $V$  враховує відхилення від періодичності.

Метод ефективної маси, який ми хочемо зараз описати, дає можливість знайти наближені розв'язки рівняння (45.26) при певних обмеженнях у поведінці  $V(\vec{r})$ . Для чисто періодичного потенціалу розв'язки рівняння Шредінґера мають вигляд

$$\psi_{\vec{k}}^{(n)} = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}\vec{r})} \quad (45.27)$$

$$E_{\vec{k}}^{(n)} = E_n(\vec{k}),$$

де  $\vec{k}$  — приведений хвильовий вектор, а  $n$  — номер енергетичної зони.

<sup>1</sup> См. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, ГИТТЛ, М.—Л., 1951, гл. I, § 4.

<sup>2</sup> Л. Д. Ландау, Sow. Phys., 3, 664 (1933); Я. И. Френкель, Sow. Phys., 9, 158 (1936). С. И. Пекар, ЖЭТФ, 16, 933 (1946); ЖЭТФ, 22, 641 (1952). Исследование по электронной теории кристаллов, loc. cit.

<sup>3</sup> М. Ф. Дейген, С. И. Пекар, ЖЭТФ, 21, 803 (1951); М. Ф. Дейген, ЖЭТФ, 31, 505 (1956).

Припустимо, що функція  $E_n(\vec{k})$  має мінімум при  $\vec{k}=0$ . Тоді можна в оточенні  $\vec{k}=0$  представити  $E_n(\vec{k})$  через ряд, який після приведення матриці коефіцієнтів розкладу до головних осей, запишеться

$$E_n(\vec{k}) = E_n^0 + \sum_i \alpha_{ii} k_i^2 + \dots, \quad (45.28)$$

Припустимо далі, що кінетична енергія електрона мала, так що у розкладі  $\psi(\vec{r})$  за системою функцій  $\psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{r})$  суттєву роль відіграють лише функції, відповідні до малих  $|\vec{k}|$ , для яких можна обмежитись квадратичним наближенням у розкладі (45.28). Щодо додаткового потенціалу  $V(\vec{r})$ , то будемо вважати його мало змінним на протязі постійної ґратки  $a$

$$|\nabla V| a \ll |V|. \quad (45.29)$$

Ідея методу ефективної маси полягає в тому, щоб замість розв'язування (45.26) розглядати більш просте рівняння

$$\left[ \sum_i \alpha_{ii} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + E' - V(\vec{r}) \right] \varphi = 0. \quad (45.30)$$

Для кристалів з кубічною симетрією всі  $\alpha_{ii}$  однакові:  $\alpha_{ii} = \alpha$ . Вводячи ефективну масу шляхом позначення

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2\alpha}, \quad (45.31)$$

одержимо

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E' \varphi(\vec{r}). \quad (45.32)$$

Представимо розв'язок цього рівняння через ряд Фур'є:

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}\vec{r})} \quad (45.33)$$

і вважатимемо, що підстановка цього розкладу у (45.32) задовольняє рівняння, тобто одержимо тотожність

$$\sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}\vec{r})} \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} k^2 + E' - V \right] = 0. \quad (45.34)$$

Покажемо тепер, що наближений розв'язок рівняння (45.26) має вигляд

$$\psi = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}, \quad E = E_n^0 + E', \quad (45.35)$$

де  $a_{\vec{k}}$  — коефіцієнти розкладу (45.33), а сума по  $\vec{k}$  ведеться по всіх  $\vec{k}$ , близьких до дна зони. Підставляючи (45.35) у (45.26), одержуємо

$$\sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} (u_{n0} + \dots) e^{i(\vec{k}\vec{r})} \left[ E' - \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2 - \dots - V \right] = 0, \quad (45.36)$$

де  $u_{n0}$  — незалежний від  $\vec{k}$  член у розкладі  $u_{n\vec{k}}$  в ряд за степенями  $\vec{k}$ . Порівнюючи (45.36) та (45.34), ми бачимо, що (45.35) є дійсно наближеним розв'язком рівняння (45.26).

Для двох крайніх випадків — наближень сильно та слабо зв'язаних електронів, — одержуються кількісні критерії можливості застосування методу ефективної маси. Так для сильно зв'язаних електронів одержується для кристалів кубічної симетрії

$$|E' - V|_{\max} \ll W_n, \quad (45.37)$$

де  $W_n$  — ширина дозволеної енергетичної смуги.

Важливим результатом методу ефективної маси є можливість обчислення матричних елементів повільно змінних величин (див. 45.23), або операторів, в результаті застосування яких під інтегралом з'являються плавний та швидко осцилюючий множник, за допомогою функцій  $\varphi(\vec{r})$ , а не більш складних функцій  $\psi(\vec{r})$ . Дійсно,

$$\psi = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} (u_{n0} + \dots) e^{i(\vec{k}\vec{r})} \approx u_{n0} \varphi(\vec{r}), \quad (45.38)$$

$$F_{qp} = \int \bar{\psi}_q F \psi_p d\tau \approx \int \bar{u}_{n0} u_{n0} \bar{\varphi}_q F \varphi_p d\tau. \quad (45.39)$$

Оскільки  $\bar{u}_{n0} u_{n0}$  швидко осцилює, а  $\bar{\varphi}_q F \varphi_p$  — плавна функція, маємо

$$F_{qp} \approx \overline{\bar{u}_{n0} u_{n0}} \int \bar{\varphi}_q F \varphi_p d\tau = \frac{1}{\Omega} \int \bar{\varphi}_q F \varphi_p d\tau, \quad (45.40)$$

де  $\Omega$  — об'єм основної області кристала, у якій нормована функція (45.27)<sup>1</sup>.

У тих випадках, коли  $F(\vec{r})$  не досить плавна функція, розрахунки матричних елементів можна проводити за допомогою функцій (45.38).

При цьому для знаходження «амплітуд»  $u_{n0}(\vec{r})$  доводиться користуватись тим чи іншим наближенням підходом (наприклад, наближенням сильно зв'язаних електронів Блоха).

#### § 46. Багатоелектронна теорія кристалів (конфігураційне представлення)

Взаємодія між електронами в кристалі не є, взагалі кажучи, малою у порівнянні з їх кінетичною енергією або з енергією взаємодії електронів з іонами ґратки. Ігнорування міжелектронної взаємодії або неповне «усереднене» її врахування позбавляє можливості розглядати цілий ряд важливих властивостей кристалів.

Як ми вже зазначали, цілий ряд явищ лежить принципіально поза межами одноелектронної зонної теорії. У зв'язку з цим перед багато-

<sup>1</sup> Це зразу впливає з виразу для середнього значення  $\overline{u_{n0} u_{n0}}$

$$\overline{u_{n0} u_{n0}} = \frac{1}{\Omega} \int \bar{u}_{n0} u_{n0} d\tau,$$

бо умова нормування функції (45.27) при  $\vec{k}=0$  дає  $\int \bar{u}_{n0} u_{n0} d\tau = 1$ .

електронною теорією стоять принаймні два завдання. Перше з них полягає в розгляді властивостей кристала, які не можна описати в одноелектронному наближенні, а друге полягає в обґрунтуванні одноелектронного розгляду в межах його придатності і в розкритті змісту його результатів з точки зору послідовної теорії системи частинок.

Почнемо з розгляду системи електронів у кристалі у конфігураційному представленні. Розглянемо найпростішу модель ґратки, що складається з одновалентних атомів (гомеополярний кристал), як систему  $N$  взаємодіючих електронів, що рухаються в полі, створеному  $N$ -фіксованими іонами.

Позначимо через  $\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N$  і  $s_1, \dots, s_N$  координати центрів ваги електронів та їх спінові координати, відповідно ( $s_i = \pm \frac{1}{2}$ ), а через  $\vec{f}(f^1, f^2, f^3)$  позначимо вектор ґратки, який визначає положення іонів.

Рівняння Шредінґера для розглядуваної системи буде

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{1 \leq k < N} \Delta_{\vec{q}_k} + \sum_{k, \vec{f}} U_f(\vec{q}_k) + \sum_{1 \leq k < k' < N} \Phi(\vec{q}_k, \vec{q}_{k'}) + U_0 \right\} \Psi(\vec{q}_1 s_1, \dots, \vec{q}_N s_N) = E \Psi(\vec{q}_1 s_1, \dots, \vec{q}_N s_N), \quad (46.1)$$

де  $U_f(\vec{q})$  означає потенціальну енергію взаємодії електрона з іоном, який перебуває у вузлі  $\vec{f}$ ,  $U_0$  — стала енергія взаємодії іонів, а

$$\Phi(\vec{q}_k, \vec{q}_{k'}) = e^2 / |\vec{q}_k - \vec{q}_{k'}|.$$

Будемо вважати, що на  $\Psi(\vec{q}_1, s_1, \dots, \vec{q}_N, s_N)$  завжди накладена умова періодичності з періодами основної області кристала ( $Ga_1, Ga_2, Ga_3$ ), яка містить  $N$  вузлів (ґратка вважається простою).

Для наближеного знаходження енергетичного спектра системи ми будемо виражати  $\Psi(\vec{q}_1, s_1, \dots, \vec{q}_N, s_N)$  через індивідуальні електронні функції. За такі функції оберемо функції валентного електрона у вільному атомі. Оскільки ми не враховуємо спінових взаємодій, індивідуальні функції можуть бути записані у вигляді

$$\varphi_{f, \lambda}(\vec{q}) \delta(s - \sigma), \quad \sigma = \pm 1/2, \quad (46.2)$$

де  $\lambda$  може означати сукупність декількох квантових чисел.

Можна об'єднати  $\lambda$  та  $\sigma$  в один індекс  $\nu$ , тоді ці функції запишуться коротше:  $\varphi_{f, \nu}(\vec{q}, s)$ , або навіть, ще скорочуючи запис,  $\varphi_x(x)$ , де  $a = (f, \nu)$ , а  $x = (\vec{q}, s)$ . Як ми знаємо, обрані в такий спосіб індивідуальні функції не є ортогональними (при різних  $\vec{f}$ ), але ми будемо вважати їх наближено ортогональними, а також підкоримо умові нормування

$$\sum_s \int \bar{\varphi}_{f, \nu} \varphi_{f, \nu} d\vec{q} = 1. \quad (46.3)$$

Будемо шукати хвильову функцію системи як лінійну комбінацію антисиметризованих добуток індивідуальних функцій

$$\Psi(\vec{q}_1 s_1, \dots, \vec{q}_N s_N) = \sum_{(f_1 \nu_1, \dots, f_N \nu_N)} K(f_1, \nu_1, \dots, f_N, \nu_N) \Psi_{f_1 \nu_1, \dots, f_N \nu_N}(\vec{q}_1 s_1, \dots, \vec{q}_N s_N), \quad (46.4)$$

де

$$\Psi_{f_1 \nu_1, \dots, f_N \nu_N} = \sum_P (-1)^P P \varphi_{f_1 \nu_1}(\vec{q}_1 s_1) \dots \varphi_{f_N \nu_N}(\vec{q}_N s_N). \quad (46.5)$$

Коефіцієнти  $K$  та рівні енергії визначаються з системи секулярних рівнянь

$$\sum_{s_1, \dots, s_N} \int \bar{\Psi}_{f_1 \nu_1, \dots, f_N \nu_N} (H - E) \Psi d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N = 0. \quad (46.6)$$

При збільшенні віддалі між іонами наближені хвильові функції (46.4) стають все більш точними, але при цьому перекриття між окремими індивідуальними функціями різних атомів ( $\vec{f} \neq \vec{f}'$ ) стає меншим і величини, у які входять добутки відповідних функцій, стають малими величинами.

У виразі (46.4) враховані всі добутки, дозволені принципом Паулі, отже він містить і такі члени, у яких є декілька  $\varphi_{f, \nu}$  з однаковими  $\vec{f}$ , але різними  $\nu$ . Ці члени відповідають полярним станам, коли декілька електронів перебувають на одному атомі. Вираз (46.4) містить у собі всі члени, які відповідають методу Гайтлера—Лондона (гомеополярні стани), тобто, у нашій моделі, випадкам, коли біля кожного атома є по одному електрону і, крім того, члени, які відповідають «полярним» станам, про які щойно говорилось.

Обмеження у (46.4) членами з різними  $\vec{f}$  означає перехід до методу Гайтлера—Лондона, який з успіхом був застосований Френкелем та Гейзенбергом в теорії феромагнетизму<sup>1</sup> і є придатним в деяких інших задачах. Однак при такому обмеженні неможливо описати явища, зв'язані зі струмом та деякими специфічними збудженнями (наприклад, екситаонами Мотта, див. далі). Саме тому дослідження загального випадку, або, як ми будемо говорити, полярної моделі, стає особливо важливим.

Розглянутий метод секулярних рівнянь можна вважати, по суті, одним з варіантів методу Рітца. Дійсно, варіаційна задача, відповідна до рівняння Шредінґера, як відомо, формулюється так:

$$\delta \sum_{s_1, \dots, s_N} \bar{\Psi} H \Psi d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N = 0, \quad (46.7)$$

при умові

$$\delta \sum_{s_1, \dots, s_N} \int \bar{\Psi} \Psi d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N = 0, \quad (46.8)$$

а варіація проводиться в «просторі» довільних функцій  $\Psi(\vec{q}_1, s_1, \dots, \vec{q}_N, s_N)$ , які задовольняють граничним умовам та умовам антисиметрії  $P\Psi = (-1)^P \Psi$ .

<sup>1</sup> Див. далі.

Коли система індивідуальних функцій є повною, то довільну функцію  $\Psi$  з вказаного простору можна виразити розкладом:

$$\Psi = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_N} K(\alpha_1 \dots \alpha_N) \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}(\vec{q}_1 s_1 \dots \vec{q}_N s_N), \quad (46.9)$$

$$\Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} = \sum_P (-1)^P P \varphi_{\alpha_1}(\vec{q}_1 s_1) \dots \varphi_{\alpha_N}(\vec{q}_N s_N). \quad (46.10)$$

Підстановка розкладу (46.9) у варіаційне рівняння (46.7), коли варіації  $\delta K$  та  $\delta \bar{K}$  вважаються незалежними, приводить нас до рівнянь для визначення  $K$ , які мають вигляд (46.6):

$$\sum_{s_1 \dots s_N} \int \bar{\Psi}_{\alpha_1 \dots \alpha_N} (H - E) \Psi d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N = 0 \quad (46.11)$$

і є точними рівняннями.

Якщо ж система атомних функцій  $\varphi_\alpha$  не є повною, як це має місце у випадку атомних функцій певного типу, коли сума по  $\nu$  охоплює не всі можливі стани електрона у вільному атомі, а лише деякі, то побудовані на цій системі функції (46.9) не вичерпують множини дозволених функцій і рівняння (46.11) стають наближеними.

Для збільшення точності треба в систему індивідуальних функцій включити якомога більше атомних функцій різних станів. Але практично вдається розглянути лише  $s$ - та  $p$ -стани, бо з більшим числом станів розрахунки сильно ускладнюються.

#### Ортогоналізація атомних функцій

При розгляді секулярних рівнянь за поданою вище схемою ми маємо справу з неортогональними атомними функціями, завдяки чому виникають ускладнення у розрізненні членів і визначенні їх порядку величини. При  $\vec{f} = \vec{f}'$  та різних  $\nu$  функції  $\varphi_{f\nu}$  та  $\varphi_{f'\nu}$  задовольняють одне рівняння і їх можна завжди обрати так, щоб вони були ортогональними, але при  $\vec{f} \neq \vec{f}'$  функції  $\varphi_{f\nu}$ ,  $\varphi_{f'\nu}$  задовольняють різні рівняння і тому є неортогональними.

Для того, щоб працювати з ортогональною системою базисних індивідуальних функцій, треба замінити обрану нами систему атомних функцій системою нових функцій, які можна добрати ортогональними. Оскільки атомні функції є «наближено ортогональними», тобто інтеграл

$$\int \bar{\varphi}_{f\nu} \varphi_{f'\nu} d\vec{q} = S(f\nu, f'\nu) \quad (46.12)$$

є для них малою величиною, побудову нової системи функцій можна виконати з будь-якою точністю у вигляді розкладів за степенями цієї малої величини. Метод побудови ортогональної системи базисних функцій, розроблений Боголюбовим<sup>1</sup>, спирається на такі міркування. Поряд з системою атомних функцій  $\varphi_\alpha(\vec{q}, s)$  розглянемо іншу систему  $\vartheta_\alpha(\vec{q}, s)$ , таку, що

$$\vartheta_\alpha(\vec{q}, s) = \sum_{\alpha'} u_{\alpha\alpha'} \varphi_{\alpha'}(\vec{q}, s)$$

$$\varphi_\alpha(\vec{q}, s) = \sum_{\alpha'} u_{\alpha\alpha'}^{-1} \vartheta_{\alpha'}(\vec{q}, s). \quad (46.13)$$

Якщо матриці  $u_{\alpha\alpha'}$  та  $u_{\alpha\alpha'}^{-1}$  існують, то системи  $\{\varphi_\alpha\}$  та  $\{\vartheta_\alpha\}$  називаються еквівалентними. Легко показати, що (46.4) та рівняння (46.6) інваріантні відносно переходу до еквівалентної системи  $\varphi_\alpha \rightarrow \vartheta_\alpha$ . Дійсно, маємо

$$\varphi_{\alpha_1}(\vec{q}_1, s_1) \dots \varphi_{\alpha_N}(\vec{q}_N, s_N) = \sum_{\alpha'_1 \dots \alpha'_N} u_{\alpha_1 \alpha'_1}^{-1} \dots u_{\alpha_N \alpha'_N}^{-1} \vartheta_{\alpha'_1}(\vec{q}_1 s_1) \dots \vartheta_{\alpha'_N}(\vec{q}_N, s_N) \quad (46.14)$$

і тому

$$\Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} = \sum_{\alpha'_1 \dots \alpha'_N} u_{\alpha_1 \alpha'_1}^{-1} \dots u_{\alpha_N \alpha'_N}^{-1} \Theta_{\alpha'_1 \dots \alpha'_N}, \quad (46.15)$$

де

$$\Theta_{\alpha_1 \dots \alpha_N} = \sum_P (-1)^P P \vartheta_{\alpha_1}(\vec{q}_1 s_1) \dots \vartheta_{\alpha_N}(\vec{q}_N, s_N).$$

Функцію  $\Psi$ , визначену формулою (46.4) або (46.9), можна представити у вигляді

$$\Psi = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_N} Q(\alpha_1 \dots \alpha_N) \Theta_{\alpha_1 \dots \alpha_N}. \quad (46.16)$$

Підстановка цієї функції у рівняння

$$\sum \int \bar{\Theta}_{\alpha_1 \dots \alpha_N} (H - E) \Psi d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N = 0 \quad (46.17)$$

дає

$$\sum_{\alpha'_1 \dots \alpha'_N} \bar{u}_{\alpha_1 \alpha'_1} \dots \bar{u}_{\alpha_N \alpha'_N} \sum_s \int \bar{\Psi}_{\alpha'_1 \dots \alpha'_N} (H - E) \Psi d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N = 0. \quad (46.18)$$

Отже, коли коефіцієнти  $K$  задовольняють рівняння (46.6), то коефіцієнти  $Q$  визначаються рівняннями (46.17). Це і треба було довести. Певним вибором матриці  $u_{\alpha\alpha'}$  можна завжди ортогоналізувати вибрану систему базисних функцій<sup>1</sup>.

#### Екситони

У діелектриках та напівпровідниках збуджені стани кристала, які зв'язані з провідністю, відповідають переносу електрона з одного атома (іона) на інший, досить далекий атом (іон). При цьому, як ми вже зазначали, ми маємо зайвий електрон і незалежну від нього дірку. Ці збудження в певному наближенні описуються одноелектронною зоною теорією. Але ряд експериментальних фактів вказує на те, що в

<sup>1</sup> Спеціальна побудова ортогональних «квазіатомних» функцій була розроблена Ваньє (функції Ваньє) G. Wannier, Phys. Rev., 52, 91 (1937).

<sup>1</sup> М. М. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, Радянська школа (1949), розд. IV, § 2.

цих кристалах існують збуджені стани, не зв'язані з провідністю, енергія яких, взагалі кажучи, лежить нижче енергій струмових збуджень. Теорія таких станів була вперше розвинена Френкелем<sup>1</sup>.

Розглянемо, для простоти, атомний кристал, у якому кожний атом має тільки один валентний електрон, й структуру будемо вважати простою кубічною. Для дальшого спрощення не будемо брати до уваги спін електронів і припустимо, що нормальний та перший збуджений атомні рівні не вироджені. Ці спрощення не позбавляють змісту якісні висновки.

Нехай атоми перебувають у точках, що визначаються вектором ґратки

$$\vec{n} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3. \quad (46.19)$$

Позначимо через  $\psi_n$  та  $\psi'_n$  хвильові функції нормального та збудженого станів електрона в  $n$ -ому ізольованому атомі. За систему базисних індивідуальних функцій, необхідних для побудови наближеної багатоелектронної функції системи, приймемо систему атомних функцій і будемо вважати функції різних атомів ортогональними (в дійсності вони лише наближено ортогональні).

Хвильова функція основного стану системи може бути побудована у вигляді детермінанта

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (46.20)$$

де  $N$ — загальна кількість електронів (і відповідно атомів), а  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ — радіуси-вектори електронів.

Розглянемо тепер збуджений стан, коли один з атомів перебуває у стані  $\psi'$  замість  $\psi$ . Відповідну функцію  $\Psi_n$  можна одержати заміною у (46.20)  $\psi_n$  на  $\psi'_n$  (для якогось певного  $n$ ). Побудована в такий спосіб функція  $\Psi_n$  не дає найліпшого наближення, бо не враховує виродження, зв'язаного з трансляційною симетрією. Оскільки енергія не залежить від того, який саме атом ґратки розглядається як збуджений, то правильною хвильовою функцією нульового наближення буде лінійна комбінація<sup>2</sup>

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n, \quad (46.21)$$

коефіцієнти якої визначаються з секулярних рівнянь

$$\sum_m a_m H_{mn} = E a_n, \quad (46.22)$$

де

$$H_{mn} = \int \bar{\Psi}_m H \Psi_n d\tau \quad (46.23)$$

матричні елементи оператора Гамільтона.

<sup>1</sup> Я. Френкель. Phys. Rev., 37, 17 (1931); 37, 1276 (1931); Sow. Phys., 9, 158 (1936).

<sup>2</sup> Сума по  $n$  означає суму по трьох цілочисельних індексах  $n_1, n_2, n_3$ .

З симетрії ґратки випливає, що матричні елементи  $H_{mn}$  залежать лише від різниці між «цілочисельними індексами»  $m$  та  $n$ , у зв'язку з чим розв'язки рівнянь (46.22) можна шукати у вигляді

$$a_m = a_k e^{i\vec{k}\vec{m}}. \quad (46.24)$$

Підстановка цих виразів у рівняння (46.22) приводить до визначення енергетичного спектра

$$E_k = H_{nn} + \sum_l H_{n,n+l} e^{i\vec{k}\vec{l}}, \quad (46.25)$$

де запроваджене позначення  $\vec{l} = \vec{m} - \vec{n}$ .

Нормована хвильова функція, що відповідає приведеному хвильовому вектору  $\vec{k}$ , одержується підстановкою (46.24) у (46.21) при  $a_k = 1/\sqrt{N}$

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{n}} \Psi_n. \quad (46.26)$$

Коли є один атом на елементарну ячейку і збуджений стан невироджений, то всі незалежні значення  $\vec{k}$  лежать в одній зоні. Припускаючи мале перекриття атомних функцій, ми можемо, як і в теорії Блоха, перейти до наближення «найближчих сусідів», поклавши  $H_{mn} = 0$  для всіх атомів ( $\vec{m} \neq \vec{n}$ ), крім сусідніх. Тоді

$$E_k = H_{nn} + J \sum e^{i\vec{k}\vec{l}}, \quad (46.27)$$

де сума береться лише по найближчих сусідах атома  $\vec{n}$ , а  $J$  є значення  $H_{mn}$  для цього випадку. Як ми знаємо, для простої кубічної ґратки зі сталою  $a$  ця сума дає

$$E_k = H_{nn} + 2J(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (46.28)$$

Таким чином, збуджені рівні утворюють смугу, ширина якої пропорційна до  $J$ . В станах (46.26) збуджений атом не локалізується, а є колективізованим всім кристалом. Легко довести, що збудження (збуджений стан атома) рухається з груповою швидкістю<sup>1</sup>

$$v = \frac{2\pi}{h} \text{grad}_k E_k.$$

Важливою особливістю хвиль збудження є те, що струм, зв'язаний з хвильовою функцією  $\Psi_k$ , дорівнює нулеві<sup>2</sup>.

Правила відбору для оптичних переходів з основного стану  $\Psi_0$  до збудженого  $\Psi_k$  визначаються інтегралом

$$\int \bar{\Psi}_0 \left( \sum_j \vec{\nabla}_j e^{-i\vec{\eta}\vec{r}_j} \right) \Psi_k dx_1 \dots dz_N \quad (j=1, \dots, N), \quad (46.29)$$

<sup>1</sup> Аналогічна теорема розглядалась нами у § 16.

<sup>2</sup> Доказ див. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, ГИТТЛ, М.—Л. (1949), § 96.



де  $\vec{\eta}$  — хвильовий вектор кванта світла нормований так само як і  $\vec{k}$ . Підставляючи  $\Psi_k$ , згідно з (46.26), одержимо

$$V^N \sum_n e^{i\vec{k}\vec{n}} \int \bar{\Psi}_0 \vec{\nabla} e^{-i\vec{\eta}\vec{r}} \Psi_n dx_1 \dots dz_N, \quad (46.30)$$

де  $\vec{r}$  — радіус-вектор довільного електрона. Якщо  $\Psi_0$  та  $\Psi_n$  подати у вигляді детермінантів, то інтеграл у попередньому виразі стає рівним

$$\frac{1}{N} \int \bar{\psi}_n \vec{\nabla} e^{-i\vec{\eta}\vec{r}} \psi'_n dx dy dz$$

і збігається з інтегралом, який визначає правила відбору для ізолюваного атома. Звичайно, можна вжити дипольне наближення ( $\eta/a$  мале)

і замінити  $e^{-i\vec{\eta}\vec{r}}$  на  $e^{-i\vec{\eta}\vec{n}}$ . Таким чином, (46.30) набуває вигляду

$$\sum_n e^{i(\vec{k}-\vec{\eta})\vec{n}} \frac{1}{V^N} \int \bar{\psi}_n \vec{\nabla} \psi'_n d\tau = V^N \left( \int \bar{\psi}_n \vec{\nabla} \psi'_n d\tau \right) \delta(\vec{k}-\vec{\eta}), \quad (46.31)$$

де  $\delta(\vec{k}-\vec{\eta})$  — символ Кронекера.

Крім умови  $\vec{k} = \vec{\eta}$ , з (46.31) випливає, що для того щоб імовірність переходу була відмінна від нуля, треба щоб стан  $\psi'_n$  був одним із станів, до яких дозволений перехід ізолюваного атома зі стану  $\psi_n$ . Оскільки  $\vec{\eta}$  мале, правила відбору для квазіімпульсу хвилі збудження можна писати так:  $\vec{k} = 0$ .

Як вже вказувалося, хвилі збудження не створюють струму і їх можна розглядати як нейтральні «квазічастинки», що з'являються внаслідок збудження кристала та рухаються крізь ґратку — екситони.

Моделльне уявлення екситона як зв'язаних, взаємодіючих між собою зайвого електрона та дірки відповідає фізичному змістові і математичній трактовці проблеми. Ванье<sup>1</sup> перший подав розгляд екситонів в діелектриках та напівпровідниках, у якому було показано, що дірка та електрон можуть бути зв'язаними, притягаючись з силою, яка на великих віддальх подібна до кулонівської. Ванье показав, що смуги збудження аналогічні дискретним рівням атома водню в тому сенсі, що у відповідних станах електрон і дірка рухаються навколо спільного центра ваги.

Поряд з екситонами Френкеля, коли, говорячи модельною мовою, взаємодіючі електрон і дірка перебувають на одному атомі, можна розглядати перенесення електрона з одного атома на сусідній, при якому взаємодія цього електрона із залишеною ним діркою є суттєва. При такому розгляді ми приходимо до так званих екситонів Мотта<sup>2</sup>. Наближена двочастинкова (квазіводнева) модель екситона Мотта була розглянута в ряді робіт у зв'язку з оптичними властивостями іонних кристалів<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> G. H. Wannier, Phys. Rev., 52, 191 (1937).

<sup>2</sup> I. C. Slater, W. Shockly, Phys. Rev., 50, 705 (1936); G. H. Wannier (loc. cit.), N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (A) 167, 384 (1938). Н. Мотт і Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, М. (1950).

<sup>3</sup> См. И. М. Дыкман и С. И. Пекар, ДАН СССР, 88, 825 (1952) і ін. див. огляд Г. Хакена, УФН LXVIII, 565 (1959).

Ми проведемо зведення багатоелектронної проблеми екситона Мотта до двочастинкової (електрон-дірка) на основі методу квазічастинок у наступному параграфі.

### Теорія феромагнетизму

Явище феромагнетизму не знайшло свого пояснення у рамках класичної теорії. Теорія Вейса<sup>1</sup>, як феноменологічна, не розкривала природи явища. Для того, щоб привести у відповідність з експериментом результати феноменологічної теорії, треба було припустити, що так зване внутрішнє магнітне поле у феромагнетика має порядок  $10^6$  гаус. Дослідженням Дорфмана<sup>2</sup> було доведено, що такого поля всередині феромагнетика немає. Френкелю<sup>3</sup> та дещо пізніше Гейзенбергу<sup>4</sup> на основі квантовомеханічної теорії системи частинок в рамках методу Гайтлера—Лондона вперше вдалося пояснити явище.

В цій теорії, у згоді з гіромагнітним ефектом, припускається, що намагнічення феромагнетика обумовлене не орбітальним рухом електронів, а спіновим магнітним моментом. При цьому відповідне намагнічення створюється не валентними електронами, а внутрішніми електронами недобудованих оболонок атомів феромагнетика. Орієнтуючими виявилися обмінні сили.

Розглянемо вже відому нам модель атомного кристала простої структури, кожний атом якого має лише один «феромагнітний» електрон. Оскільки ці електрони є внутрішніми, то взаємодію такого електрона з сусідніми атомами можна напевно вважати малою і застосувати метод Гайтлера—Лондона. Виберемо за базисні індивідуальні функції атомні функції.

Розглянемо стан, у якому спіни всіх електронів спрямовані вздовж деякої осі  $z$  і лише в одного електрона спін має зворотний напрямок. Нехай цей зворотний спін зв'язаний з атомом, вектор ґратки якого є  $\vec{l}$ . Хвильова функція такого стану  $\Psi_l$  в нульовому наближенні дорівнює

$$\Psi_l = \sum_P (-1)^P P \psi_1(\vec{r}_1) S_{1/2}(s_{z1}) \psi_2(\vec{r}_2) S_{1/2}(s_{z2}) \dots \dots \psi_l(\vec{r}_l) S_{-1/2}(s_{zl}) \dots \psi_N(\vec{r}_N) S_{1/2}(s_{zN}). \quad (46.32)$$

Розглядаючи взаємодію електронів з сусідніми атомами як збурення (як завжди в методі Гайтлера—Лондона), ми можемо побудувати правильну функцію нульового наближення, якщо врахуємо трансляційне виродження і оберемо відповідну функцію у вигляді лінійної комбінації

$$\Psi = \sum_{l'=1}^N a_{l'} \Psi_{l'}. \quad (46.33)$$

Оператор Гамільтона в нашому випадку матиме такий же вигляд, як і в попередніх задачах:

<sup>1</sup> P. Weiss, Journ. Phys., 6, 667 (1907).

<sup>2</sup> Я. Г. Дорфман, Nature, 119, 353 (1927); Магнитные свойства и строение вещества, М.—Л., (1955).

<sup>3</sup> Я. Френкель, Zs. f. Phys., 49, 31 (1928).

<sup>4</sup> W. Heisenberg, Zs. f. Phys., 49, 619 (1928).

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N e^2/r_{ij} + \sum_{\substack{f,i=1 \\ f \neq i}}^N U_f(\vec{r}_i); \quad H_0 = \sum_{n=0}^N H_n; \\ H_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_n + U_n(\vec{r}_n). \quad (46.34)$$

Всі члени в  $H$ , крім  $H_0$ , розглядаються як збурення. Маючи на увазі, що базисні функції  $\psi_n(\vec{r}_n)$  задовольняють рівняння

$$H_n \psi_n(\vec{r}_n) = E^0 \psi_n(\vec{r}_n), \quad (46.35)$$

після підстановки розв'язку (46.33) в рівняння Шредінгера для розглядуваної системи ми одержимо:

$$NE^0 \sum_{l'} a_{l'} \Psi_{l'} + \sum_{\substack{n,m=1 \\ m \neq n}}^N \left( \frac{e^2}{2r_{nm}} + U_n(\vec{r}_m) \right) \sum_{l'} a_{l'} \Psi_{l'} = E \sum_{l'} a_{l'} \Psi_{l'}. \quad (46.36)$$

Множення цього рівняння на  $\bar{\Psi}_{l'}$  та дальше інтегрування по координатах всіх електронів і підсумовування по двох значеннях спінових змінних, при врахуванні ортогональності спінових функцій та прийнятої нами (наближено) ортогональності атомних функцій (координатних), приводить до секулярного рівняння

$$NE^0 a_l + \sum_{l'} J_{ll'} (a_l - a_{l'}) = E a_l, \quad (46.37)$$

де

$$J_{ll'} = \frac{1}{2} \int \psi_l(\vec{r}_1) \psi_{l'}(\vec{r}_2) \bar{\psi}_l(\vec{r}_2) \bar{\psi}_{l'}(\vec{r}_1) \left\{ \frac{2e^2}{r_{12}} + U_l(\vec{r}_1) + U_{l'}(\vec{r}_2) + \right. \\ \left. + U_{l'}(\vec{r}_1) + U_l(\vec{r}_2) \right\} d\tau_1 d\tau_2. \quad (46.38)$$

У зв'язку з тим, що обмінний інтеграл із збільшенням віддалі між атомами швидко спадає, ми можемо обмежитись врахуванням лише найближчих сусідів. Вважаючи всі найближчі сусіди рівноправними так, що обмінний інтеграл для них усіх має одне і те саме значення  $J$ , одержимо

$$(E - NE^0) a_l + J \sum_{l'} (a_{l'} - a_l) = 0, \quad (46.39)$$

де сума поширюється лише на найближчих сусідів.

Розв'язок рівняння шукатимемо, як і у випадку екситонів, у вигляді хвилі

$$a_l = a_{l_1 l_2} = \text{const } e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}}. \quad (46.40)$$

Для простої кубічної ґратки цей розв'язок відповідає енергії

$$E(\vec{k}) = NE^0 + 2J(3 - \cos k_x a - \cos k_y a - \cos k_z a). \quad (46.41)$$

Якщо основний стан феромагнетика відповідає всім спінам, орієнтованим вздовж осі  $z$ , то збудженням є протилежна орієнтація спіну.

Ми знову маємо хвилі збудження — спінові хвилі. Як і у випадку екситона, ми можемо встановити аналогію з вільним рухом частинки, що має заданий імпульс. Ця аналогія виступає і в тому, що при малих  $|\vec{k}| = k$  енергія може бути записана у формі, зовнішньо подібній до енергії вільної частинки:

$$E = \text{const} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad m^* = \frac{\hbar^2}{2Ja^2}, \quad (46.42)$$

де  $m^*$  — ефективна маса. У зв'язку з аналогією між поширенням у кристалі спіну певної орієнтації та рухом вільної частинки, ми можемо говорити про розглядане нами збудження як про квазічастинку — феромагнот.

Коли в кристалі є декілька спінів, орієнтованих проти осі  $z$ , справа значно ускладнюється, але коли число таких спінів  $g$  невелике, можна вважати, що випадки, коли «зворотні» спіни будуть на близьких атомах, є малоімовірними, і розглядати розв'язок як сукупність незалежних (невзаємодіючих) спінових хвиль. З корпускулярної точки зору ми матимемо ідеальний магнетонний газ. При такому розгляді

$$E = NE^0 + 2J \sum_{j=1}^g [3 - \cos k_{xj} a - \cos k_{yj} a - \cos k_{zj} a]. \quad (46.43)$$

З цієї формули видно, що при  $J < 0$  енергія має мінімум при найбільшому  $g$ , а тому рівноважний стан відповідає неупорядкованому розподілу спінів по орієнтаціях; навпаки, коли  $J > 0$ , мінімум енергії відповідає найменшому  $g$ , отже в системі існує тенденція до повного упорядкування спінів вздовж осі  $z$ .

Додатне значення обмінного інтеграла є необхідною умовою феромагнетизму, а орієнтаційний ефект обумовлений обмінними силами. Магнітний момент феромагнетика (в нашій моделі) дорівнює

$$\mu = \mu_B(N - 2\bar{g}), \quad (46.44)$$

де  $\mu_B$  — магнетон Бора, а  $\bar{g}$  — середнє число «зворотних» спінів, яке відповідає статистичній рівновазі при даній температурі<sup>1</sup>.

Викладені якісні теоретичні уявлення не вичерпують теорії феромагнетизму, яка є важливою проблемою і в сучасному стані теорії. Деякі більш детальні уявлення, як «спінові комплекси» Бете<sup>2</sup>, виявилися непридатними для тривимірної ґратки<sup>3</sup>. Глибока трактовка питань теорії феромагнетизму розвивається Вонсовським та його школою.

Ми обмежимося у розгляді цих, взагалі кажучи, складних питань лише викладеним та додамо такі зауваження.

Обмінна взаємодія пояснює не тільки явище феромагнетизму, але і інше явище, яке має місце в деяких металах, стопах та неметалічних кристалах, а саме — явище антиферомагнетизму. Антиферомагнетики поведуть себе в певному сенсі протилежно до феромагнетиків. Для них спостерігається аномалія теплоємності при температурі, нижче якої магнітна сприйнятливості менша, ніж при більш високій температурі. Пояснення такої поведінки кристала можна знайти в тенденції спінів сусідніх атомів мати не паралельну, а антипаралельну орієнтацію. При цьо-

<sup>1</sup> Докладні відомості з теорії феромагнетизму див. С. В. Вонсовський, УФН, 35, (1948); 36, 37 (1949); Современное учение о магнетизме, М.—Л., (1953), М. (1956), гл. 8.

<sup>2</sup> Г. Бете и А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, § 59.

<sup>3</sup> F. J. Dyson, Phys. Rev., 102, 1217 (1956).

му при досить низькій температурі гратка може бути представлена як дві підгратки з протилежною переважною орієнтацією спінів. На перший погляд, здається, що саме така картина відповідала би в наближенні спінових хвиль від'ємному значенню обмінного інтеграла ( $J < 0$ ). В дійсності, проблема є складнішою, але у всякім разі якісно антиферомагнетизм треба пов'язувати з обмінною взаємодією, протилежною за знаком до випадку феромагнетика ( $J < 0$ )<sup>1</sup>.

#### § 47. Теорія елементарних збуджень у напівпровідниках

Ефективним методом у розгляді системи взаємодіючих частинок є такий, при якому система сильно взаємодіючих частинок формально може бути представлена як система слабо зв'язаних між собою нових «квазічастинок», які репрезентують збуджений стан системи. Коли система є слабо збудженою, в ряді проблем вдається елементарні збудження розглядати кінцем кінцем як квазіідеальний газ.

Побудова такої теорії реалізується найзручніше в представленні вторинного квантування.

Розглянемо полярну модель кристала, у якій можна розглядати процеси, що ведуть до появи електричного струму, для неметалічних кристалів. Розвиток полярної моделі в представленні вторинного квантування зв'язаний з першими роботами Шубіна та Вонсовського<sup>2</sup> та дальшими роботами Вонсовського та його школи у застосуванні як до теорії феромагнітних кристалів, так і до теорії напівпровідників. Найбільш послідовний розгляд полярної моделі розроблений нещодавно Боголюбовим та Тябліковим<sup>3</sup>, але для врахування полярних станів виявляється зручним відступити від загальної схеми Боголюбова і будувати теорію в зв'язку з основною ідеєю методу Шубіна—Вонсовського, за якою замість звичайних операторів Фермі у вторинному квантуванні запроваджуються нові оператори, безпосередньо зв'язані з тими елементарними збудженнями, які розглядаються в тій чи іншій моделі. При цьому як динамічні змінні, замість чисел заповнення електронів, фігуруватимуть числа заповнення відповідних квазічастинок.

Введення квазічастинок і визначення величин, що їх характеризують, мають зміст лише по відношенню до того стану, який прийнятий за «вакуум», за фон, на якому існують елементарні збудження.

Ми обговоримо далі дві моделі кристала. У першій в нормальному стані ми розглядатимемо атоми з одним  $s$ -електроном на кожному з них. Спін цього електрона у фоновому стані може бути орієнтований як наліво, так і направо (спінонезамкнений фон). У другій ми розглядатимемо атомну гратку, в якій кожний атом має два  $s$ -електрони з протилежно орієнтованими спінами (спінозамкнений фон). Викладення теорії ми проведемо у формі, відмінній від прийнятої в цитованих вище роботах. Гамільтоніан кристала в представленні вторинного квантування дорівнює

$$H = U_0 + \sum_{\alpha, \alpha'} L(\alpha, \alpha') a_{\alpha}^+ a_{\alpha'} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha'_1, \alpha'_2} \Phi(\alpha_1, \alpha_2, \alpha'_1, \alpha'_2) a_{\alpha_1}^+ a_{\alpha_2}^+ a_{\alpha'_2} a_{\alpha'_1}, \quad (47.1)$$

<sup>1</sup> Вперше проблема антиферомагнетизму була з'ясована Л. Д. Ландау. *Sov. Phys.*, 4, 675 (1933). Перші роботи з цієї проблеми див. L. Néel, *Ann. de Phys.*, 18, 5 (1932); 6, 232 (1936). Огляд теоретичних робіт див. Van Vleck J. H., *Journ. Phys. et. rad.*, 12, 262 (1951).

<sup>2</sup> С. И. Шубин и С. В. Вонсовский, *Sov. Phys.*, 7, 292 (1935); 10, 348 (1936); С. В. Вонсовский, *УФН*, 48, 290 (1952).

<sup>3</sup> М. М. Боголюбов, Лекції з квантової статистики.

де складний індекс  $\alpha$  вказує номер вузла гратки, стан валентного електрона та спін. Нашою метою є формулювання проблеми в термінах елементарних збуджень (квазічастинок) і послідовне відділення частини гамільтоніана, що описує ці збудження. Виконаємо це завдання на основі методу наближеного вторинного квантування, розробленого Боголюбовим та Тябліковим<sup>1</sup>.

#### Загальна схема

Виділення основного стану в схемі наближеного вторинного квантування здійснюється з допомогою канонічного перетворення:

$$a_{\alpha}^+ = a_{f\lambda\sigma}^+ = \sum_{\omega} \bar{\vartheta}_{\omega}(\lambda, \sigma) a_{f\omega}^+ \quad (47.2)$$

з додатковою умовою, що забезпечує фермієвість нових операторів  $a_{f\omega}^+$ ,  $a_{f\omega}$ :

$$\sum_{\lambda, \sigma} \bar{\vartheta}_{\omega}(\lambda, \sigma) \vartheta_{\omega'}(\lambda, \sigma) = \delta(\omega - \omega'). \quad (47.3)$$

Число значень, які пробігає індекс  $\omega$  ( $\omega = 1, 2, \dots, \omega_{\max}$ ), дорівнює числу станів електрона на вузлі, які беруться до уваги. Вважаємо, що в основному (фоновому) стані системи на кожному вузлі є певна фіксована кількість електронів, яка надалі буде позначатися  $\varphi$ .

Функції  $\vartheta_{\omega}(\lambda, \sigma)$ , які внаслідок трансляційної інваріантності від номера вузла не залежать, вибираються так, щоб в основному стані системи

$$n_{f\omega}^a = a_{f\omega}^+ a_{f\omega} = \begin{cases} 1, & \omega \leq \varphi \\ 0, & \omega > \varphi \end{cases} \quad (47.4)$$

і щоб енергія основного стану була мінімальна.

Здійснимо перехід до нових фермі-операторів  $b_{f\omega}^+$ ,  $b_{f\omega}$  за допомогою такого перетворення:

$$a_{f\omega}^+ = \begin{cases} b_{f\omega}, & \omega \leq \varphi \\ b_{f\omega}^+, & \omega > \varphi. \end{cases} \quad (47.5)$$

Тоді в основному стані системи для всіх значень  $\omega$

$$n_{f\omega}^b = b_{f\omega}^+ b_{f\omega} = 0. \quad (47.6)$$

В будь-якому збудженому стані системи певна кількість чисел заповнення  $\dots n_{f\omega}^b \dots$  дорівнює одиниці.

Тобто, можна вважати, що оператори  $b_{f\omega}^+$ ,  $b_{f\omega}$  описують деякі узагальнені елементарні збудження, яких нема у фоновому стані системи і які повністю характеризують довільний збуджений стан.

Для того, щоб одержати більш повну інформацію про енергетичний спектр системи, доцільно перейти до операторів, що характеризують стани окремих вузлів (операторів вузлових елементарних збуджень). Всяке відхилення від фонові конфігурації електронів на даному вузлі викликане присутністю на ньому одного або декількох узагальнених

<sup>1</sup> Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябліков, *ЖЭТФ*, 19, 251, 256, 1949. М. М. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, Київ, 1949.

елементарних збуджень. Кожний стан вузла, що характеризується певною кількістю узагальнених збуджень, будемо описувати операторами  $\gamma_{fi}^+$ ,  $\gamma_{fi}$ . Очевидно, що індекс  $i$  пробігає стільки значень, скільки є можливих відхилень від фонові конфігурації на одному вузлі (обмежених тими електронними станами, які враховуються). Тобто, кількість можливих вузлових елементарних збуджень дорівнює  $2^{\omega_{\max}} - 1$ .

Знаходження правил переходу від операторів узагальнених збуджень  $b_{f\omega}^+$ ,  $b_{f\omega}$  до операторів вузлових збуджень  $\gamma_{fi}^+$ ,  $\gamma_{fi}$  приведемо для випадку  $\omega_{\max} = 4$ . Це означає, що будемо брати до уваги чотири електронні стани на вузлі:  $\lambda = s$ ,  $\sigma = \pm 1/2$ ;  $\lambda = p$ ,  $\sigma = \pm 1/2$  ( $p$  — стан вважається невиродженим). Така модель широко використовується в багатоелектронній теорії напівпровідників.

Таблиця елементарних збуджень (врахування  $s$ -станів та одного «невиродженого»  $p$ -стану)

Спіно-замкн.		$b_{q1}$	$b_{q2}$	$b_{q3}$	$b_{q4}$	Спіно-незамкн.
$s \rightleftharpoons$	фон	0	0	0	0	$\leftarrow s$
$s \leftarrow$	$\gamma_{q1}$	1	0	0	0	$\dots s$
$s \rightarrow$	$\gamma_{q2}$	0	1	0	0	$\rightleftharpoons s$
$s \dots$	$\gamma_{q3}$	1	1	0	0	$\rightarrow s$
$p \rightarrow$ $s \rightleftharpoons$	$\gamma_{q4}$	0	0	1	0	$\rightarrow p$ $\leftarrow s$
$p \rightarrow$ $s \leftarrow$	$\gamma_{q5}$	1	0	1	0	$\rightarrow p$ $\dots s$
$p \rightarrow$ $s \rightarrow$	$\gamma_{q6}$	0	1	1	0	$\rightarrow p$ $\rightleftharpoons s$
$p \rightarrow$ $s \dots$	$\gamma_{q7}$	1	1	1	0	$\rightarrow p$ $\rightarrow s$
$p \leftarrow$ $s \rightleftharpoons$	$\gamma_{q8}$	0	0	0	1	$\leftarrow p$ $\leftarrow s$
$p \leftarrow$ $s \leftarrow$	$\gamma_{q9}$	1	0	0	1	$\leftarrow p$ $\dots s$
$p \leftarrow$ $s \rightarrow$	$\gamma_{q10}$	0	1	0	1	$\leftarrow p$ $\rightleftharpoons s$
$p \leftarrow$ $s \dots$	$\gamma_{q11}$	1	1	0	1	$\leftarrow p$ $\rightarrow s$
$p \rightleftharpoons$ $s \rightleftharpoons$	$\gamma_{q12}$	0	0	1	1	$\rightleftharpoons p$ $\leftarrow s$
$p \rightleftharpoons$ $s \leftarrow$	$\gamma_{q13}$	1	0	1	1	$\rightleftharpoons p$ $\dots s$
$p \rightleftharpoons$ $s \rightarrow$	$\gamma_{q14}$	0	1	1	1	$\rightleftharpoons p$ $\rightleftharpoons s$
$p \rightleftharpoons$ $s \dots$	$\gamma_{q15}$	1	1	1	1	$\rightleftharpoons p$ $\rightarrow s$

Кількість можливих вузлових елементарних збуджень в цьому випадку дорівнює 15. В таблиці наведені всі можливі збуджені конфігурації електронів на вузлі. Кожній з цих 15 конфігурацій збігається вузловий оператор  $\gamma_{fi}$ . Структура будь-якої конфігурації зображається набором одиниць і нулів. Кожна одиниця з стовпця  $b_{f\omega}$  показує, що на вузлі є узагальнене збудження  $b_{f\omega}$ ; нуль означає відсутність відповідного узагальненого збудження.

В таблиці також показано структуру всіх можливих вузлових збуджень для випадків спінозамкненого і спінонезамкненого фонів.

Оператори вузлових елементарних збуджень  $\gamma_{fi}^+$  будуються з допомогою використання коректуючих множників<sup>1</sup> таким способом: кожній одиниці з стовпця  $b_{f\omega}$  збігається оператор  $b_{f\omega}^+$ ; кожному нулеві збігається добуток операторів  $b_{f\omega} b_{f\omega}^+ = 1 - b_{f\omega}^+ b_{f\omega}$ ; шуканий оператор вузлового збудження дорівнює добуткові операторів, які поставлені у відповідність одиницям і нулям, що характеризують структуру цього збудження.

Наприклад:

$$\gamma_{f1}^+ = b_{f1}^+ b_{f2} b_{f2}^+ b_{f3} b_{f3}^+ b_{f4} b_{f4}^+ \quad (47.7)$$

$$\gamma_{f14}^+ = b_{f1} b_{f1}^+ b_{f2}^+ b_{f3}^+ b_{f4}^+$$

Використовуючи фермієвість операторів  $b_{f\omega}^+$ ,  $b_{f\omega}$  і співвідношення типу (47.7), легко одержати формули переходу від операторів узагальнених збуджень до операторів вузлових збуджень:

$$b_{f1}^+ = \gamma_{f1}^+ + \gamma_{f3}^+ \gamma_{f2} + \gamma_{f5}^+ \gamma_{f4} + \gamma_{f7}^+ \gamma_{f6} + \gamma_{f9}^+ \gamma_{f8} + \gamma_{f11}^+ \gamma_{f10} + \gamma_{f13}^+ \gamma_{f12} + \gamma_{f15}^+ \gamma_{f14} \quad (47.8a)$$

$$b_{f2}^+ = \gamma_{f2}^+ - \gamma_{f3}^+ \gamma_{f1} + \gamma_{f6}^+ \gamma_{f4} - \gamma_{f7}^+ \gamma_{f5} + \gamma_{f10}^+ \gamma_{f8} - \gamma_{f11}^+ \gamma_{f9} + \gamma_{f14}^+ \gamma_{f12} - \gamma_{f15}^+ \gamma_{f13} \quad (47.8b)$$

$$b_{f3}^+ = \gamma_{f4}^+ - \gamma_{f5}^+ \gamma_{f1} - \gamma_{f6}^+ \gamma_{f2} + \gamma_{f7}^+ \gamma_{f3} + \gamma_{f12}^+ \gamma_{f8} - \gamma_{f13}^+ \gamma_{f9} - \gamma_{f14}^+ \gamma_{f10} + \gamma_{f15}^+ \gamma_{f11} \quad (47.8b)$$

$$b_{f4}^+ = \gamma_{f8}^+ - \gamma_{f9}^+ \gamma_{f1} - \gamma_{f10}^+ \gamma_{f2} + \gamma_{f11}^+ \gamma_{f3} - \gamma_{f12}^+ \gamma_{f4} + \gamma_{f13}^+ \gamma_{f5} + \gamma_{f14}^+ \gamma_{f6} - \gamma_{f15}^+ \gamma_{f7} \quad (47.8r)$$

Об'єднуючи формули (47.2), (47.5) і (47.7), можемо записати гамільтоніан системи електронів (47.1) через оператори вузлових елементарних збуджень.

При цьому треба використовувати такі переставні співвідношення для операторів  $\gamma_{fi}^+$ ,  $\gamma_{fi}$  (одержані з допомогою (47.7):

для однакових вузлів

$$\gamma_{fi} \gamma_{fi}^+ + \gamma_{fi}^+ \gamma_{fi} = 1 - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{15} \gamma_{fj}^+ \gamma_{fj} \quad (i = 1, 2, \dots, 15) \quad (47.9)$$

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{fi} \gamma_{fi} &= \gamma_{fi}^+ \gamma_{fi}^+ = 0 \\ \gamma_{fi} \gamma_{fj} &= \gamma_{fi}^+ \gamma_{fj}^+ = \gamma_{fi} \gamma_{fj}^+ = 0 \quad (i \neq j) \end{aligned} \right\} \quad (47.10)$$

<sup>1</sup> А. Е. Глауберман, В. В. Владимиров, И. В. Стасюк, ФТТ, 2, 133, 1960.

для різних вузлів

$$A. \left. \begin{aligned} \gamma_{fi} \gamma_{f'i}^+ + \gamma_{f'i}^+ \gamma_{fi} &= 0 \\ \gamma_{fi} \gamma_{f'i} + \gamma_{f'i}^+ \gamma_{fi} &= 0 \\ \gamma_{fi}^+ \gamma_{f'i}^+ + \gamma_{f'i}^+ \gamma_{fi}^+ &= 0 \end{aligned} \right\} (i = 1, 2, 4, 7, 8, 11, 13, 14) \quad (47.11)$$

$$B. \left. \begin{aligned} \gamma_{fi} \gamma_{f'i} - \gamma_{f'i}^+ \gamma_{fi} &= 0 \\ \gamma_{fi} \gamma_{f'i} - \gamma_{f'i}^+ \gamma_{fi} &= 0 \\ \gamma_{fi}^+ \gamma_{f'i}^+ - \gamma_{f'i}^+ \gamma_{fi}^+ &= 0 \end{aligned} \right\} (i = 3, 5, 6, 9, 10, 12, 15) \quad (47.12)$$

Одержані переставні співвідношення вказують на існування двох віток вузлових елементарних збуджень. Фермієвська вітка представлена вузловими збудженнями сорту А, оператори яких підлягають квазіфермієвським переставним співвідношенням (47.9), (47.11). Вузлові збудження сорту Б становлять бозевську вітку; їх оператори підкоряються квазіпаулієвським переставним співвідношенням (47.9), (47.12).

Відмітимо, що статистика вузлового збудження визначається його структурою. Точніше, статистику диктує парність числа узагальнених збуджень, що входять в склад конфігурації, описуваної даним вузловим оператором (для збуджень сорту А кількість узагальнених збуджень непарна; для збуджень сорту Б — парна).

Викладений вище перехід до операторів  $\gamma_{fi}^+$ ,  $\gamma_{fi}$ , які характеризують стани вузлів, легко узагальнюється на випадок довільного  $\omega_{\max}$ . Проводячи аналогічні до (47.7), (47.8) перетворення, для кожного значення  $\omega_{\max}$  одержимо цілу сукупність різних вузлових елементарних збуджень, відповідальних за різні властивості досліджуваної системи.

#### Спінонезамкнений фон. Найпростіший випадок

Як приклад застосування викладеної схеми розглянемо найпростішу модель із спінонезамкненим фоном: атомний кристал, який в основному стані має по одному валентному електрону на кожному атомі. Вважаємо, що кожний з цих електронів перебуває в невиродженому орбітальному  $s$ -стані, причому спін його може бути або «правий» або «лівий». Така модель з виродженим фоном (коли спіни частини валентних електронів орієнтовані направо, а частини — наліво) використовується в теорії напівпровідників для опису домішок або у випадку кристалів із складним характером зв'язку поряд із спінозамкненим фоном.

Візьмемо до уваги тільки  $s$ -стани електронів на вузлах. Тобто, в цьому випадку  $\omega_{\max} = 2$ ,  $\varphi = 1$ . Канонічне перетворення (47.2) для даної моделі має вигляд:

$$\begin{aligned} a_{fs^{1/2}}^+ &= \vartheta_1(s, 1/2) a_{f1}^+ + \vartheta_2(s, 1/2) a_{f2}^+ \\ a_{fs^{-1/2}}^+ &= \vartheta_1(s, -1/2) a_{f1}^+ + \vartheta_2(s, -1/2) a_{f2}^+ \end{aligned} \quad (47.13)$$

З умови (47.3) випливає, що дійсні коефіцієнти цього лінійного перетворення зв'язані співвідношеннями:

$$\begin{aligned} \vartheta_1^2(s, 1/2) + \vartheta_2^2(s, 1/2) &= 1 \\ \vartheta_1^2(s, -1/2) + \vartheta_2^2(s, -1/2) &= 1 \end{aligned} \quad (47.14)$$

$$\vartheta_1(s, 1/2) \vartheta_1(s, -1/2) + \vartheta_2(s, 1/2) \vartheta_2(s, -1/2) = 0. \quad (47.14)$$

Позначимо

$$\vartheta_1(s, 1/2) = B, \quad \vartheta_2(s, 1/2) = A.$$

Умови (47.14) можемо задовольнити, записавши перетворення (47.13) у вигляді:

$$a_{fs^{1/2}}^+ = B a_{f1}^+ + A a_{f2}^+ \quad (47.15)$$

$$a_{fs^{-1/2}}^+ = -A a_{f1}^+ + B a_{f2}^+$$

з додатковою умовою

$$A^2 + B^2 = 1. \quad (47.16)$$

Для знаходження коефіцієнтів  $A$  і  $B$  використаємо вимогу, щоб в основному стані системи енергія була мінімальною при додаткових умовах що середні кількості «правих» і «лівих» спінів в цьому стані є відповідно фіксованими.

Легко перекоонатись, що  $A^2$  та  $B^2$  дорівнюють фоновим концентраціям правих та лівих спінів

$$A^2 = n, \quad B^2 = m, \quad (47.17)$$

де

$$n = \frac{N_1}{N}, \quad m = \frac{N_2}{N},$$

коли  $N_1$  фіксована середня кількість лівих спінів, а  $N_2$  — відповідна кількість правих. При відсутності зовнішнього магнітного поля ми одержимо тоді

$$A^2 = B^2 = \frac{1}{2}. \quad (47.18)$$

Не беручи до уваги спінових збуджень<sup>1</sup>, здійснимо перехід до вузлових операторів

$$\begin{aligned} a_{f1}^+ &= b_{f1}, \quad a_{f2}^+ = b_{f2}^+ \\ b_{f1}^+ &= \gamma_{f1}^+, \quad b_{f2}^+ = \gamma_{f2}^+ \end{aligned} \quad (47.19)$$

де чисто фермієвські оператори  $\gamma_{f1}^+$ ,  $\gamma_{f1}$  і  $\gamma_{f2}^+$ ,  $\gamma_{f2}$  описують струмові збудження — «двійки» та «дірки» відповідно.

Будемо далі позначати оператори двійок символом  $\psi$ , а дірок — символом  $\varphi$ . В цих позначеннях запишемо гамільтоніан системи. Останній запишеться як сума двох частин, одна з яких відноситься до фону, а друга є гамільтоніаном елементарних збуджень. Для розглядуваного прикладу одержимо

$$\begin{aligned} H &= H_{\text{фон}} + \sum_{q, q'} L(q, q') (\varphi_q^+ \varphi_{q'} + \psi_q^+ \psi_{q'}) + \frac{1}{2} \sum_{q, q', l, l'} \Phi(q, q', l, l') \times \\ &\times (\varphi_q^+ \varphi_{q'}^+ \varphi_l \varphi_l - 2 \varphi_q^+ \psi_l^+ \psi_{q'} \varphi_l + \psi_q^+ \psi_{q'}^+ \psi_l \psi_l). \end{aligned} \quad (47.20)$$

Аналогічним чином може бути розглянутий і спінозамкнений фон. При врахуванні  $p$ -станів у випадку обох фонів модель розширюється

<sup>1</sup> Про спінові збудження в розглянутій моделі див. А. Е. Глауберман, И. В. Ста- сук, ФТТ, 3, 2089 (1961).

і поряд із струмовими збудженнями, які складають фермієвську гілку (квазіфермієвські переставні співвідношення), враховуються екситони Френкеля, які складають бозевську гілку (квазіпаулієвські переставні співвідношення). У випадку спінонезамкненого фону в тих же простих моделях можлива ще бозевська гілка спінових збуджень.

При правильному визначенні основного стану існують умови, при яких стан системи можна вважати слабозбудженим і число квазічастинок вважати малим. Якщо при цьому час життя квазічастинок не є дуже малим, то в гамільтоніані квазічастинок можна відкинути всі члени, що містять більше як два оператори елементарних збуджень. В цьому «квадратичному» наближенні система квазічастинок кінець кінцем може розглядатись як деякий квазіідеальний газ. В квадратичному наближенні в різних задачах вдається здійснити діагоналізацію гамільтоніана елементарних збуджень і знайти відповідний енергетичний спектр.

Сама концепція елементарних збуджень (квазічастинок) зберігає зміст і тоді, коли не можна обмежуватись квадратичним наближенням. В цьому разі ефективним методом розгляду проблеми в термінах квазічастинок є метод функцій Гріна<sup>1</sup>.

Багаточастинкова теорія в представленні вторинного квантування у послідовній формі, розроблений Боголюбовим, і розвинені ним методи наближеного вторинного квантування привели до фундаментальних результатів у теорії Бозе-систем, які дають пояснення явища надплинності<sup>2</sup> в термінах квазічастинок.

Найвизначнішим досягненням теорії є побудована нещодавно Боголюбовим і його учнями теорія надпровідності на основі нових методів<sup>3</sup>, зв'язаних з розвиненими раніше для явища надплинності.

Успіх у проблемі надпровідності в останні роки був здобутий у декількох етапах. Суттєвий вклад у розвиток теорії був внесений у 1950 р. Феліхом<sup>4</sup>, який перший подав ідею про те, що надпровідність визначається головним чином взаємодією електронів з коливаннями ґратки (фононами), тобто тією взаємодією, яка при звичайних умовах визначає опір металу. Роботи Шафрота, Батлера та Блатта<sup>5</sup>, з одного боку, та Купера і Бардіна, Купера і Шріфера<sup>6</sup>, з другого, визначили другий етап. Остаточне і повне розв'язання проблеми належить Боголюбову і його школі<sup>7</sup>.

Ми не можемо зупинитись на викладі цих важливих питань і обмежимося лише посиланнями на відповідні роботи та монографії.

#### Ефективне «двочастинкове» рівняння Шредінґера для екситонів Мотта при спінонезамкненому фоні

Для розгляду питання про екситони Мотта будемо виходити з гамільтоніана двійок та дірок (іншими збудженнями нехтуємо) у моделі

<sup>1</sup> Див. В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов, Метод функцій Гріна в статистической механике. Физматгиз, 1961.

<sup>2</sup> Н. Н. Боголюбов, Journ. of Phys., 9, 23 (1947); Вестн. МГУ № 7, 43 (1949); Лекції з квантової статистики (loc. cit.), розділ III.

<sup>3</sup> Н. Н. Боголюбов, ЖЭТФ, 34, 58 (1958); Nuovo sim., 7, 794 (1958).

<sup>4</sup> H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc., A, 223, 296 (1954).

<sup>5</sup> M. R. Schafroth, Phys. Rev., 96, 1442 (1954); M. R. Schafroth, S. T. Butler, J. M. Blatt, Helv. Phys. Acta, 30, 93 (1957).

<sup>6</sup> L. N. Cooper, Phys. Rev., 104, 1189 (1956); J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev., 106, 162 (1957); Phys. Rev., 108, 1175 (1957).

<sup>7</sup> Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, Новый метод в теории сверхпроводимости, АН СССР, М. (1958).

s-станів, із спінонезамкненим виродженим фоном:

$$H = H_0 + \sum_{q,q'} L(q,q') (\varphi_q^+ \varphi_{q'} + \psi_q^+ \psi_{q'}) + \frac{1}{2} \sum_{q,q',l,l'} \Phi(q,q',l,l') (\varphi_q^+ \varphi_{q'}^+ \varphi_l^+ \varphi_l - 2 \varphi_q^+ \psi_l^+ \psi_{q'} \varphi_l + \psi_q^+ \psi_{q'}^+ \psi_l^+ \psi_l). \quad (47.21)$$

Гамільтоніан збуджень  $H_{36}$  складається з двох частин — «квадратичної»:

$$H_{II} = \sum_q P(q) \varphi_q^+ \varphi_q + \sum_{q,q'} P(q,q') \varphi_q^+ \varphi_{q'} + \sum_q R(q) \psi_q^+ \psi_q - \sum_{q,q'} R(q,q') \psi_q^+ \psi_{q'} \quad (47.22)$$

і «четверної»:

$$H_{IV} = \frac{1}{2} \sum_{q,q',l,l'} \Phi(q,q',l,l') (\varphi_q^+ \varphi_{q'}^+ \varphi_l^+ \varphi_l - 2 \varphi_q^+ \psi_l^+ \psi_{q'} \varphi_l + \psi_q^+ \psi_{q'}^+ \psi_l^+ \psi_l), \quad (47.23)$$

так, що

$$H_{36} = H_{II} + H_{IV}. \quad (47.24)$$

Для скорочення у (47.22) введені позначення

$$P(q) = L(q,q) + \Phi(q,q,q,q) + \sum_{q'} \Phi(q,q',q,q').$$

$$P(q,q') = L(q,q') + \Phi(q,q,q,q') + \Phi(q,q',q',q') + \sum_l \Phi(q,l,q',l).$$

$$R(q) = -L(q,q) - \sum_{q'} \Phi(q,q',q,q') + \sum_{q'} \Phi(q,q',q',q).$$

$$R(q,q') = L(q',q) + \sum_l \Phi(q',l,q,l) - \sum_l \Phi(l,q',q,l), \quad (47.25)$$

а фонова частина  $H_0$  дорівнює

$$H_0 = NE^0 + \sum_q L(q,q) + \frac{1}{2} \sum_{qq'} [\Phi(q,q',q,q') - \Phi(q,q',q',q)], \quad (47.26)$$

де  $E^0$  — власне значення енергії окремого атома в s-стані;  $N$  — число атомів в розглядуваній простій ґратці кристала.

#### Вільні квазічастинки

Якщо обмежитись лише розглядом «квадратичного» гамільтоніана  $H_{II}$ , то систему легко записати як суму двох «квазіідеальних газів» квазічастинок — двійок та дірок. Дійсно, перейдемо до  $k$ -простору за допомогою перетворення Фур'є:

$$\psi_q^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \psi^+(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{R}_q) \quad (\vec{R}_q = \vec{q} = q_1\vec{a}_1 + q_2\vec{a}_2 + q_3\vec{a}_3),$$

$$\varphi_q^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \varphi^+(\vec{k}) \exp [i(\vec{k} - \pi\vec{b}) \cdot \vec{R}_q], \quad (47.27)$$

де  $N$  — число атомів в ґратці; для дірок перетворення робиться зі зсувом на  $\pi\vec{b}$ , де  $\vec{b}$  — вектор оберненої ґратки. Цей зсув потрібний для забезпечення різного відрахунку квазіімпульсів  $\vec{k}$  двійок та дірок. Тоді одержимо

$$H_{II} = \sum_{\vec{k}} [P + P(\vec{k})] \psi^+(\vec{k}) \psi(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}} [R + R(\vec{k})] \varphi^+(\vec{k}) \varphi(\vec{k}), \quad (47.28)$$

де  $P(q) = P = \text{const}$ ,  $R(q) = R = \text{const}$ , внаслідок трансляційної інваріантності, а  $P(\vec{k})$  та  $R(\vec{k})$  дорівнюють

$$P(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_h \neq 0} P(|\vec{R}_h|) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_h}; \quad R(\vec{k}) = - \sum_{\vec{R}_h \neq 0} R(|\vec{R}_h|) e^{i(\vec{k} - \pi\vec{b}) \cdot \vec{R}_h}, \quad (47.29)$$

де  $\vec{R}_h = \vec{R}_q - \vec{R}_{q'}$ .

Обмежуючись підсумуванням по найближчих сусідах у розглядуваній простій кубічній ґратці  $a_1 = a_2 = a_3 = a$ , ми приходимо до виразу

$$P(\vec{k}) = 2P(a) (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a),$$

де  $a$  — стала ґратки. У так званому «наближенні ефективної маси» (малі  $\vec{k}a$  або відповідно  $\vec{k}a$  —  $\pi$ , розклад навколо точки, що відповідає мінімуму енергії) одержимо

$$P(\vec{k}) = -6|P(a)| + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_1^*}, \quad m_1^* = \frac{\hbar^2}{2a^2|P(a)|}$$

і, відповідно,

$$R(\vec{k}) = -6|R(a)| + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_2^*}, \quad m_2^* = \frac{\hbar^2}{2a^2|R(a)|}. \quad (47.30)$$

Остаточо гамільтоніан  $H_{II}$  набуває вигляду<sup>1</sup>

$$H_{II} = \sum_{\vec{k}} E_2(\vec{k}) \varphi^+(\vec{k}) \varphi(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}} E_1(\vec{k}) \psi^+(\vec{k}) \psi(\vec{k}) \quad (47.31)$$

$$E_1(\vec{k}) = P - 6|P(a)| + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_1^*},$$

$$E_2(\vec{k}) = R - 6|R(a)| + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_2^*}. \quad (47.32)$$

Взаємодія двійок та дірок

Розглянемо ту частину  $H_{IV}$ , яка описує взаємодію двійок та дірок:

$$H_{\text{вз}} = - \sum_{qq'l'l'} \Phi(q, q', l, l') \varphi_q^+ \psi_l^+ \psi_{q'} \varphi_{l'}, \quad (47.33)$$

<sup>1</sup> Додатність енергії активації (частини  $E_{1,2}$  не залежної від  $\vec{k}$ ) обох сортів квазічастинок можна завжди забезпечити відповідним вибором хімічного потенціалу, введення якого враховує умову рівності кількості двійок та дірок.

де

$$\Phi(q, q', l, l') = \int \varphi(\vec{r} - \vec{R}_q) \varphi(\vec{r} - \vec{R}_l) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi(\vec{r}' - \vec{R}_{q'}) \varphi(\vec{r}' - \vec{R}_{l'}) d\vec{r} d\vec{r}', \quad (47.34)$$

Запровадимо відносні координати

$$\vec{R}_\alpha = \vec{R}_q - \vec{R}_{l'}, \quad \vec{R}_\beta = \vec{R}_{l'} - \vec{R}_{q'}, \quad \vec{R} = \vec{R}_q - \vec{R}_{q'} \quad (47.35)$$

і відмітимо, що внаслідок трансляційної симетрії в інтегралі (47.34) можна провести заміну змінних  $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R}_\alpha$  і  $\vec{r}' \rightarrow \vec{r}' + \vec{R}_\beta$ . Тоді

$$\begin{aligned} \Phi(q, q', l, l') &= \int \varphi(\vec{r}) \varphi(\vec{r} + \vec{R}_\alpha) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}' + \vec{R}|} \varphi(\vec{r}') \varphi(\vec{r}' - \vec{R}_\beta) d\vec{r} d\vec{r}' = \\ &= \Phi(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \vec{R}). \end{aligned} \quad (47.36)$$

Перехід у простір квазіімпульсів виконується за допомогою перетворень Фур'є:

$$\begin{aligned} \varphi_q^+ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}_1} \varphi^+(\vec{k}_1) e^{i\vec{k}_1 \cdot (\vec{R}_q + \vec{R})}, \quad \varphi_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}_4} \varphi(\vec{k}_4) e^{-i\vec{k}_4 \cdot (\vec{R}_{q'} + \vec{R} - \vec{R}_\alpha)}, \\ \psi_l^+ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}_2} \psi^+(\vec{k}_2) e^{i\vec{k}_2 \cdot (\vec{R}_{q'} + \vec{R}_\beta)}, \quad \psi_{q'} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}_3} \psi(\vec{k}_3) e^{-i\vec{k}_3 \cdot \vec{R}_{q'}}. \end{aligned} \quad (47.37)$$

Підстановка цих виразів у (47.33) і заміна в останньому суми по  $\vec{q}, \vec{q}', \vec{l}$  і  $\vec{l}'$  сумою по  $\vec{q}', \vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta$  і  $\vec{R}$  приводять до виразу

$$\begin{aligned} H_{\text{вз}} &= - \frac{1}{N} \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4 \\ (\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{k}_4)}} \varphi^+(\vec{k}_1) \psi^+(\vec{k}_2) \psi(\vec{k}_3) \varphi(\vec{k}_4) \sum_{\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \vec{R}} \Phi(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \vec{R}) \exp [i(\vec{k}_1 - \\ &\quad - \vec{k}_4) \vec{R} + i\vec{k}_2 \vec{R}_\beta + i\vec{k}_4 \vec{R}_\alpha]. \end{aligned} \quad (47.38)$$

Щоб одержати вираз для енергії взаємодії двійок та дірок в першому наближенні, в сумі по  $\vec{R}_\alpha$  і  $\vec{R}_\beta$  обмежимося головним членом, що відповідає  $\vec{R}_\alpha = \vec{R}_\beta = 0$ , тоді одержимо

$$\begin{aligned} H_{\text{вз}}^{(1)} &= - \frac{1}{N} \sum_{\vec{p}, \vec{k}, \vec{k}'} \varphi^+\left(\frac{\vec{p} + \vec{k}}{2}\right) \psi^+\left(\frac{\vec{p} - \vec{k}}{2}\right) \psi\left(\frac{\vec{p} - \vec{k}'}{2}\right) \varphi\left(\frac{\vec{p} + \vec{k}'}{2}\right) \sum_{\vec{R}} \Phi(0, 0, \vec{R}) \times \\ &\quad \times \exp \left[ i \frac{\vec{k} - \vec{k}'}{2} \cdot \vec{R} \right], \end{aligned} \quad (47.39)$$

де

$$\vec{p} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{k}_4; \quad \vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2; \quad \vec{k}' = \vec{k}_4 - \vec{k}_3.$$

Запровадимо тепер бозе-амплітуди за формулами:

$$\begin{aligned} \psi^+ \left( \frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} \right) \psi^+ \left( \frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} \right) &= b_p^+ (\vec{k}) \\ \psi \left( \frac{\vec{p} - \vec{k}'}{2} \right) \psi \left( \frac{\vec{p} + \vec{k}'}{2} \right) &= b_p^- (\vec{k}'). \end{aligned} \quad (47.40)$$

Через ці нові оператори гамільтоніан  $H_{\text{вз}}^{(1)}$  записується в «квадратичній» формі:

$$H_{\text{вз}}^{(1)} = \sum_{\vec{p}, \vec{k}, \vec{k}'} A(\vec{k}, \vec{k}') b_p^+ (\vec{k}) b_p^- (\vec{k}'), \quad (47.41)$$

де

$$A(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} \Phi(0, 0, \vec{R}) \exp \left[ i \frac{\vec{k} - \vec{k}'}{2} \cdot \vec{R} \right].$$

Повний «модельний» гамільтоніан системи взаємодіючих двійок та дірок в прийнятому наближенні складається з  $H_{\text{вз}}^{(1)}$  та власноенергетичної частини, тобто можемо записати в змінних  $\vec{p}$  і  $\vec{k}$ :

$$\begin{aligned} H_M = \sum_{\vec{p}, \vec{k}} \left[ E_1 \left( \frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} \right) + E_2 \left( \frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} \right) \right] b_p^+ (\vec{k}) b_p^- (\vec{k}) + \\ + \sum_{\vec{p}, \vec{k}, \vec{k}'} A(\vec{k}, \vec{k}') b_p^+ (\vec{k}) b_p^- (\vec{k}'). \end{aligned} \quad (47.42)$$

Для діагоналізації цього гамільтоніана зробимо перетворення:

$$b_p^+ (\vec{k}) = \sum_n \bar{u}_{n\vec{p}} (\vec{k}) \xi_{n\vec{p}}^+; \quad b_p^- (\vec{k}') = \sum_{n'} u_{n'\vec{p}} (\vec{k}') \xi_{n'\vec{p}}^-. \quad (47.43)$$

Тоді

$$\begin{aligned} H_M = \sum_{\vec{p}, \vec{k}} \left[ E_1 \left( \frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} \right) + E_2 \left( \frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} \right) \right] \sum_{n, n'} \bar{u}_{n\vec{p}} (\vec{k}) u_{n'\vec{p}} (\vec{k}') \xi_{n\vec{p}}^+ \xi_{n'\vec{p}}^- + \\ + \sum_{\vec{p}, \vec{k}, \vec{k}'} A(\vec{k}, \vec{k}') \sum_{n, n'} \bar{u}_{n\vec{p}} (\vec{k}) u_{n'\vec{p}} (\vec{k}') \xi_{n\vec{p}}^+ \xi_{n'\vec{p}}^-. \end{aligned}$$

Якщо функції  $u_{n\vec{p}}$  знаходити з рівняння:

$$\left[ E_1 \left( \frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} \right) + E_2 \left( \frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} \right) \right] u_{n'\vec{p}} (\vec{k}) + \sum_{\vec{k}'} A(\vec{k}, \vec{k}') u_{n'\vec{p}} (\vec{k}') = E_{n'\vec{p}} u_{n'\vec{p}} (\vec{k}) \quad (47.44)$$

<sup>1</sup> Такий запис власноенергетичної частини на відміну від випадку вільних двійок і дірок (47.28) відповідає парному розгляду їх, тобто системи, представленій як система різноманітних пар двійка-дірка. Гамільтоніан  $H_M$  треба розглядати як модельний гамільтоніан для екситонів Мотта, і його побудова є подібною до побудови модельного гамільтоніана Фреліха в теорії надпровідності за допомогою наближеного вторинного квантування. Див. Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, Новый метод в теории сверхпроводимости, § 4.

при умові ортогональності

$$\sum_{\vec{k}'} \bar{u}_{n\vec{p}} (\vec{k}) u_{n'\vec{p}} (\vec{k}') = \delta_{nn'}, \quad (47.45)$$

то  $H_M$  набуває вигляду

$$H_M = \sum_{\vec{p}, n} E_{n\vec{p}} \xi_{n\vec{p}}^+ \xi_{n\vec{p}}^-, \quad (47.46)$$

що й треба було вивести.

Розглянемо тепер рівняння (47.44) для функцій  $u_{n'\vec{p}} (\vec{k})$ , які відіграють роль хвильових функцій квазічастинок-екситонів. Перетворимо квазіімпульси так:

$$\vec{k} = 2\vec{x} + \frac{m_1^* - m_2^*}{M^*} \vec{p}, \quad M^* = m_1^* + m_2^*. \quad (47.47)$$

Це перетворення дозволяє розділити рух центра ваги пари двійка-дірка, який описується квазіімпульсом  $\vec{p}$ , і відносний рух двійки і дірки, який описується квазіімпульсом  $\vec{x}$ . Дійсно, маємо

$$\frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} = \frac{m_1^*}{M^*} \vec{p} + \vec{x}, \quad \frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} = \frac{m_2^*}{M^*} \vec{p} - \vec{x},$$

отже<sup>1</sup>,

$$\begin{aligned} E_1 \left( \frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} \right) + E_2 \left( \frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} \right) &= P + R - 6|P(a)| - 6|R(a)| + \\ &+ \frac{\hbar^2}{2m_1^*} \left( \frac{\vec{p} + \vec{k}}{2} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_2^*} \left( \frac{\vec{p} - \vec{k}}{2} \right)^2 = \varepsilon + \frac{\hbar^2}{2M^*} \vec{p}^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu^*} \vec{x}^2, \end{aligned}$$

де  $\varepsilon = P + R - 6|P(a)| - 6|R(a)|$ , а  $\mu^*$  — приведена ефективна маса,  $\mu^* = m_1^* m_2^* / (m_1^* + m_2^*)$ .

Далі маємо, що

$$A(\vec{k}, \vec{k}') = A(\vec{x}, \vec{x}') = -\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} \Phi(0, 0, \vec{R}) \exp [i(\vec{x} - \vec{x}') \cdot \vec{R}]$$

і ми можемо рівняння (47.44) записати в новій формі:

$$\left[ \varepsilon + \frac{\hbar^2}{2M^*} \vec{p}^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu^*} \vec{x}^2 \right] u_{n'\vec{p}} (\vec{x}) + \sum_{\vec{x}'} A(\vec{x}, \vec{x}') u_{n'\vec{p}} (\vec{x}') = E_{n'\vec{p}} u_{n'\vec{p}} (\vec{x}). \quad (47.48)$$

Якщо тепер перейти до конфігураційного простору за допомогою перетворення

$$u_{n'\vec{p}} (\vec{x}') = \frac{1}{V^{1/2}} \int u_{n'\vec{p}} (\vec{r}') e^{-i\vec{x}' \cdot \vec{r}'} d\vec{r}', \quad (47.49)$$

де  $V$  — об'єм системи, і взяти до уваги, що

$$\sum_{\vec{x}'} \exp [-i\vec{x}' \cdot (\vec{R} + \vec{r}')] = V \delta(\vec{r}' + \vec{R}), \quad (47.50)$$

<sup>1</sup> Праву частину формули для  $E_1 + E_2$  треба, взагалі кажучи, розділити на число, що репрезентує фіксовану кількість двійок (рівну кількості дірок).



де  $\delta(\vec{r}' + \vec{R})$  — дельта-функція, то одержимо, що

$$\sum_{\vec{x}} A(\vec{x}, \vec{x}') u_{n'\vec{p}}(\vec{x}') = -\frac{V^{1/2}}{N} \sum_{\vec{R}} \Phi(0, 0, \vec{R}) e^{i\vec{x}\vec{R}} u_{n'\vec{p}}(-\vec{R}). \quad (47.51)$$

Помножимо праву та ліву сторони (47.48) на  $\exp[i\vec{x}\vec{r}]$  і візьмемо суму по  $\vec{x}$  від всіх членів. Перший член в лівій частині перетворюється так:

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{x}} \left[ \varepsilon + \frac{\hbar^2}{2M^*} p^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu^*} x^2 \right] u_{n'\vec{p}}(\vec{x}) e^{i\vec{x}\vec{r}} = \\ & = \sum_{\vec{x}} \left[ \varepsilon + \frac{\hbar^2}{2M^*} p^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu^*} \Delta_r \right] u_{n'\vec{p}}(\vec{x}) e^{i\vec{x}\vec{r}}, \end{aligned}$$

бо

$$\vec{x} e^{i\vec{x}\vec{r}} = -i \nabla_r e^{i\vec{x}\vec{r}}.$$

Використовуючи далі перехід до конфігураційного простору (47.49), матимемо для цього члена вираз

$$V^{1/2} \left[ \varepsilon + \frac{\hbar^2}{2M^*} p^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu^*} \Delta_r \right] u_{n'\vec{p}}(\vec{r}).$$

Для другого члена в лівій частині, використовуючи формули (47.49), (47.51) і переходячи від суми по  $\vec{R}$  до інтегрування

$$\sum_{\vec{R}} \rightarrow \frac{1}{a^3} \int d\vec{R},$$

одержимо вираз

$$-\frac{V^{3/2}}{Na^3} \Phi(0, 0, -\vec{r}) u_{n'\vec{p}}(\vec{r}).$$

Для правої частини, на підставі тих же формул, матимемо

$$\sum_{\vec{x}} E_{n'\vec{p}} u_{n'\vec{p}}(\vec{x}) e^{i\vec{x}\vec{r}} = V^{1/2} E_{n'\vec{p}} u_{n'\vec{p}}(\vec{r}).$$

Таким чином, рівняння (47.44) набуває вигляду

$$\left\{ \varepsilon + \frac{\hbar^2}{2M^*} p^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu^*} \Delta_r - \Phi(\vec{r}) \right\} u_{n'\vec{p}}(\vec{r}) = E_{n'\vec{p}} u_{n'\vec{p}}(\vec{r}), \quad (47.52)$$

де введено позначення  $\Phi(\vec{r}) = \Phi(0, 0, -\vec{r})$ . Якщо розділити змінні, поклавши  $u_{n'\vec{p}}(\vec{r}) = u_{n'}(\vec{r}) v_{\vec{p}}$ , то

$$E_{n'\vec{p}} = \varepsilon + \frac{\hbar^2}{2M^*} p^2 + \beta_{n'}, \quad (47.53)$$

де  $\beta_{n'}$  — власні значення рівняння Шредінгера

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu^*} \Delta_r - \Phi(r) \right] u_{n'}(\vec{r}) = \beta_{n'} u_{n'}(\vec{r}). \quad (47.54)$$

Одержане рівняння і є наближеним ефективним двочастинковим рівнянням для екситонів Мотта. Оператори  $\xi_{n'\vec{p}}^+$ ,  $\xi_{n'\vec{p}}$  є операторами екситонів Мотта, внутрішній стан яких характеризується квантовим числом  $n'$ , а рух центра ваги — імпульсом  $\vec{p}$ . Якщо  $u_{n'}(\vec{r})$  є власною функцією рівняння (47.54), відповідною до дискретної частини спектра, то відповідне  $E_{n'\vec{p}}$  є енергією зв'язаного стану системи двійка-дірка ( $\varepsilon$  є енергія активації для утворення вільних двійки і дірки з квазіімпульсами, рівними нулю). Якщо ж  $u_{n'}(\vec{r})$  є власною функцією для неперервного спектра власних значень  $\beta_{n'}$ , то дірка і двійка не є зв'язаними. При великих відносних віддалях двійки і дірки потенціальна енергія  $\Phi(\vec{r})$  наближається якісно до кулонівської, а на малих віддалях помітно відмінна від неї.

Зауважимо, що у випадку спінозамкненого фону енергія взаємодії двійок і дірок має більш складний характер, як за рахунок обмінних інтегралів, так і завдяки появі додаткових членів в гамільтоніані  $H_{IV}$ , які треба брати до уваги.

Наведений розгляд проблеми екситонів Мотта на основі модельного гамільтоніана має певний методичний інтерес і вказує на те, що цілком строга і послідовна теорія екситонів Мотта в термінах квазічастинок, поряд з іншими елементарними збудженнями, на основі повного точного гамільтоніана залишається ще проблемою, вартою уваги.

$$\vec{v}'_{01} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} v \vec{n}, \quad \vec{v}'_{02} = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} v \vec{n}, \quad v = |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|. \quad (48.3)$$

Швидкості частинок після зіткнення в лабораторній системі будуть відповідно дорівнювати:

$$\vec{v}'_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} v \vec{n} + \vec{V}, \quad \vec{v}'_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} v \vec{n} + \vec{V}. \quad (48.4)$$

Вектор  $\vec{n}$  не може бути визначений із законів збереження, а визначається взаємним розташуванням частинок під час зіткнення та законом взаємодії. Помножуючи (48.4), відповідно, на  $m_1$  та  $m_2$  і записуючи  $\vec{V}$  за (48.1), ми одержимо формули для імпульсів:

$$\begin{aligned} \vec{p}'_1 &= \mu v \vec{n} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} (\vec{p}_1 + \vec{p}_2), \quad \vec{p}'_2 = -\mu v \vec{n} + \\ &+ \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\vec{p}_1 + \vec{p}_2), \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \end{aligned} \quad (48.5)$$

Проведемо корисну геометричну інтерпретацію. Побудуємо коло радіуса  $\mu v$  і виконаємо в ньому побудову (рис. 39) векторів:

$$\vec{AO} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} (\vec{p}_1 + \vec{p}_2), \quad \vec{OB} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\vec{p}_1 + \vec{p}_2) \text{ і } \vec{OC} = \vec{n}.$$

Тоді маємо, що вектори  $\vec{AC}$  та  $\vec{CB}$ , відповідно, рівні  $\vec{p}'_1$  та  $\vec{p}'_2$ . При заданих  $\vec{p}_1$  та  $\vec{p}_2$  точки  $A$ ,  $O$ ,  $B$  нерухомі, а точка  $C$  може рухатись по обводу кола, відповідно до напрямку  $\vec{n}$ .

Нехай одна з частинок ( $m_2$ ) до зіткнення була нерухомою. Тоді  $OB = \mu v$  і точка  $B$  лежить на колі. У той же час  $AB = \vec{p}_1$  і, коли  $m_1 < m_2$ , точка  $A$  лежить всередині кола, а коли  $m_1 > m_2$  — зовні.

Кути  $\vartheta_1$  та  $\vartheta_2$  є кутами відхилення частинок після зіткнення відносно напрямку зіткнення (який тепер збігається з напрямком  $\vec{p}_1$ ),

а кут  $\vartheta_0$ , що визначає напрямку  $\vec{n}$ , є кутом повороту першої частинки в системі центра інерції — кут розсіювання в системі центра інерції. З рисунка легко знайти такі зв'язки:

$$\operatorname{tg} \vartheta_1 = \frac{m_2 \sin \vartheta_0}{m_1 + m_2 \cos \vartheta_0}, \quad \vartheta_2 = \frac{\pi - \vartheta_0}{2}. \quad (48.6)$$

Коли маси частинок однакові, то не тільки точка  $B$ , але й точка  $A$  лежить на колі і ми одержимо зовсім прості зв'язки:

$$\vartheta_1 = \frac{\vartheta_0}{2}, \quad \vartheta_2 = \frac{\pi - \vartheta_0}{2}. \quad (48.7)$$

В класичній механіці зіткнення двох частинок визначається їх швидкостями до взаємодії та прицільною віддаллю, тобто віддаллю, на якій частинки пройшли б одна повз другу при відсутності взаємодії. В квантовій механіці проблема ставиться в інший спосіб, бо при русі з певними швидкостями не має змісту поняття «прицільної віддалі».

В теорії пружних зіткнень квантова механіка ставить лише завдан-

## Розділ XIV

### ТЕОРІЯ АТОМНИХ ЗІТКНЕНЬ. ПРУЖНІ ЗІТКНЕННЯ

#### § 48. Загальна теорія розсіювання

Під пружним зіткненням двох частинок ми розуміємо зіткнення, яке не приводить до зміни внутрішнього стану частинок. У зв'язку з цим, при формулюванні закону збереження енергії для таких процесів ми не повинні враховувати внутрішньої енергії частинок.

Приведемо спочатку короткий розгляд у термінах класичної механіки<sup>1</sup>.

Нехай ми маємо систему двох вільних частинок, які, пролітаючи досить близько одна від одної, взаємодіють між собою і розлітаються, так що через деякий час їх можна знову розглядати як вільні, але, внаслідок взаємодії під час зіткнення, їх енергії та імпульси мають інші значення, ніж до зіткнення.

Розглянемо систему відліку, у якій до зіткнення дві частинки з масами  $m_1$  та  $m_2$  рухаються зі швидкостями  $\vec{v}_1$  та  $\vec{v}_2$ . Цю систему ми будемо називати лабораторною (за таку систему можна обрати систему, в якій одна з частинок до зіткнення є нерухомою). Поряд з нею будемо розглядати систему, у якій до зіткнення і після нього нерухомим є центр інерції, і будемо називати її системою центра інерції.

У лабораторній системі центр інерції має швидкість

$$\vec{V} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2}, \quad (48.1)$$

а швидкості частинок до зіткнення в системі центра інерції визначаються формулами:

$$\vec{v}_{01} = \vec{v}_1 - \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \quad (48.2)$$

$$\vec{v}_{02} = \vec{v}_2 - \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2} = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} (\vec{v}_1 - \vec{v}_2).$$

За законом збереження імпульсу, імпульси обох частинок після зіткнення залишаються рівними за величиною і оберненими за напрямком, а за законом збереження енергії залишаються незмінними абсолютні величини імпульсів. Якщо  $\vec{n}$  — одиничний вектор у напрямку швидкості частинки з масою  $m_1$  після зіткнення, то швидкості обох частинок в системі центра інерції можна записати так:

<sup>1</sup> Див., наприклад, Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механіка, Физматгиз (1958), гл. IV.

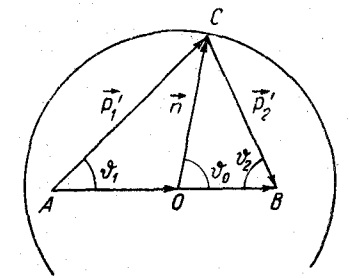


Рис. 39.

ня визначення імовірності відхилення на той чи інший кут (імовірність розсіяння) внаслідок зіткнення.

Зауважимо, що викладені вище геометричні співвідношення є вірними як для класичної, так і для квантової механіки. Цей факт зв'язаний з тим, що ми маємо тут співвідношення між векторами імпульсу в асимптотичній області, у якій частинки можуть розглядатись як «вільні» і тому можуть мати певні імпульси.

Задача про пружне зіткнення як проблема двох тіл в нерелятивістському випадку і при умові, що сили взаємодії залежать лише від відносного положення частинок, може бути зведена до двох одночастинкових задач, одна з яких описує вільний рух центра інерції, а друга — відносний рух частинок.

При знаходженні енергетичного спектра внутрішнього руху ми могли вважати центр інерції нерухомим. У проблемі зіткнень треба враховувати його рух. Дійсно, в експерименті часто нерухомі частинки бомбардуються іншими. Повна енергія налітаючих частинок (внаслідок розділення змінних, які характеризують рух центра інерції і відносний рух) є сумою енергій руху центра інерції та відносного руху, і результат розсіяння залежить від того, що в початковий момент було нерухомим: розсіююча частинка чи центр інерції.

Розрахунки легше проводити у системі центра інерції, бо ми маємо в цьому разі лише три степені вільності (замість шести), і ми в дальшому майже всюди будемо користуватись цією системою. Перехід до системи центра інерції зводить, як відомо, задачу двох тіл до задачі про розсіяння одної частинки з приведеною масою  $\mu$  в полі  $V(\vec{r})$  нерухомого силового центра.

Зауважимо, що при зіткненні частинок з різко відмінними масами (наприклад, зіткнення електронів з атомами) відмінною між лабораторною системою та системою центра інерції можна нехтувати, але коли відношення мас не є досить великим (наприклад, при ядерних зіткненнях), цього, взагалі кажучи, робити не можна.

#### Розсіяння силовим центром

Реальні проблеми зіткнення (наприклад, електрона з атомом) є складними проблемами теорії систем багатьох частинок. Але в певному наближенні такі проблеми, як розсіяння електронів атомом, можна розглядати як розсіяння заряджених частинок малою сферичносиметричною областю, у якій потенціальна енергія падаючих частинок відмінна від нуля. Цю область ми умовно будемо називати «атомом» у відповідних задачах. Будемо позначати потенціальну енергію частинки на віддалі  $r$  від розглядуваного силового центра через  $V(r)$ .

Кутовий розподіл частинок, розсіяних нерухомим силовим центром, описується звичайно за допомогою так званих ефективних перерізів розсіяння. Припустимо, для простоти, що ми маємо один розсіюючий «атом», на який падає пучок «незалежних» частинок (потік вважаємо слабким так, що інтерференція між падаючими частинками відсутня). Нехай потік, тобто число частинок, що падають на одиницю поверхні за одиницю часу, дорівнює  $N$ , тоді кількість частинок, розсіяних за одиницю часу всередині тілесного кута  $d\omega$  в напрямку, який становить з напрямком руху первісного пучка полярні кути  $\theta$  і  $\varphi$ , можна записати у вигляді

$$N\sigma(\theta, \varphi) d\omega. \quad (48.8)$$

З цього виразу видно, що коефіцієнт пропорційності  $\sigma(\theta, \varphi)$  має розмірність площі. Функцію  $\sigma(\theta, \varphi)$  називають диференціальним ефективним перерізом розсіяння.

При зіткненні частинки з нерухомим центром визначення диференціального ефективного перерізу (48.8) є вірне як у лабораторній системі, так і в системі центра інерції (ефективна маса нерухомого центра безмежна). У випадку зіткнення двох частинок скінченної маси наше визначення має силу лише в лабораторній системі. Зв'язок між ефективними перерізами в системі лабораторній ( $L$ ) і в системі центра інерції ( $C$ ) можна знайти, використовуючи геометричні співвідношення, розглянуті вище:

$$\sigma_L(\theta, \varphi) = \frac{(1 + \gamma^2 + 2\gamma \cos \theta_0)^{1/2}}{|1 + \gamma \cos \theta_0|} \sigma_C(\theta_0, \varphi_0), \quad \gamma = \frac{m_1}{m_2}. \quad (48.9)$$

Позначимо через  $(r, \theta, \varphi)$  сферичні координати падаючої зарядженої частинки (будемо говорити, електрона) і вмістимо «атом» у початок координат. Диференціальний переріз  $\sigma(\theta, \varphi)$  можна знайти з асимптотичної форми розв'язку рівняння Шредінгера.

Як завжди, коли йде мова про розв'язання рівняння Шредінгера, ми можемо провести математичний розгляд до кінця, коли змінні в рівнянні розділяються. Як вказувалося вище, фізично важливою є модель сферичносиметричного поля, для якого саме можливе розділення змінних. На цій підставі ми і будемо розглядати поле силового центра залежним лише від  $r(V(r))$ . В цьому разі задача є симетричною відносно полярної осі і диференціальний переріз не повинен залежати від кута  $\varphi$ , тобто замість (48.8) ми повинні записати

$$N\sigma(\theta) d\omega. \quad (48.10)$$

Припустимо (див. далі), що  $V(r)$  прямує до нуля швидше, ніж  $1/r$ , і що потік електронів рухається зліва направо вздовж осі  $z$ . Цей потік електронів (падаючих) описується плоскою хвилею  $e^{ikz}$ . Функція  $\psi = e^{ikz}$  відповідає потоку імовірності  $N = v \left( k = \frac{mv}{h} \right)$ . Розсіюну хвилю в точці  $(r, \theta, \varphi)$  далеко від центра сил представимо у вигляді

$$r^{-1} f(\theta) e^{ikr}. \quad (48.11)$$

Імовірність розсіяної частинки пройти за одиницю часу крізь елемент поверхні  $ds = r^2 d\omega$  дорівнює  $vr^{-2} |f(\theta)|^2 ds = v |f(\theta)|^2 d\omega$ . Відношення її до густини потоку імовірності в падаючій хвилі дає число електронів  $\sigma(\theta) d\omega$ , розсіяних за одиницю часу всередині тілесного кута  $d\omega$ , з чого випливає, що

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2. \quad (48.12)$$

Число електронів, розсіяних в інтервалі  $\theta, \theta + d\theta$ , буде дорівнювати

$$2\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta. \quad (48.13)$$

Визначення амплітуди розсіяння  $f(\theta)$  вимагає розв'язання рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(r) \psi = E \psi, \quad (48.14a)$$

або

$$\Delta \psi + [k^2 - U(r)] \psi = 0, \quad (48.14b)$$

де

$$U(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r), \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{mv}{\hbar}$$

при умовах скінченності розв'язку в усьому просторі і такій асимптотичній формі його при  $r \rightarrow \infty$ :

$$\psi \sim e^{ikz} + r^{-1} e^{ikr} f(\vartheta). \quad (48.15)$$

Плоска хвиля  $e^{ikz}$  є розв'язком рівняння

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0. \quad (48.16)$$

Це рівняння можна розв'язувати також у сферичних координатах, і функція

$$\psi = P_l(\cos\vartheta) f_l(r) \quad (48.17)$$

буде його розв'язком, коли  $f_l(r)$  — розв'язок рівняння

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{df}{dr} \right) + \left( k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) f = 0. \quad (48.18)$$

Розв'язуючи рівняння (48.18) за допомогою рядів за степенями  $r$ , ми одержуємо два розв'язки. Один починається з  $r^l$ , а другий — з  $r^{-l-1}$ . Позначаючи через  $f_l(r)$  розв'язок (48.18) скінченний при  $r=0$ , ми будемо вважати розв'язком відомим (з точністю до сталого множника). Найбільш загальним розв'язком рівняння (48.16), скінченим у початку координат та таким, що володіє осовою симетрією, буде розклад

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l(\cos\vartheta) f_l(r), \quad (48.19)$$

де  $A_l$  — сталі коефіцієнти. Звідси маємо розклад

$$e^{ikz} = e^{ikr\cos\vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l(\cos\vartheta) f_l(r). \quad (48.20)$$

Визначення коефіцієнтів  $A_l$  можна здійснити в такий спосіб: помножимо (48.20) на  $P_l(\cos\vartheta) \sin\vartheta$  і проінтегруємо від 0 до  $\pi$ . Поклавши  $\cos\vartheta = x$ , одержимо

$$\frac{2}{2l+1} A_l f_l(r) = \int_{-1}^{+1} e^{ikrx} P_l(x) dx. \quad (48.21)$$

Праву частину цієї рівності ми можемо інтегрувати по частинах і записати так:

$$\frac{1}{ikr} (e^{ikrx} P_l(x)) \Big|_{x=-1}^{x=+1} - \frac{1}{ikr} \int_{-1}^{+1} e^{ikrx} P_l'(x) dx,$$

де другий член має порядок  $1/r^2$ . При великих  $r$  можна вважати, що

$$\frac{2}{2l+1} A_l f_l(r) \sim \frac{1}{ikr} [e^{ikrx} P_l(x)]_{x=-1}^{x=+1}. \quad (48.22)$$

Щоб визначити довільну сталу, яка міститься у  $f_l(r)$ , будемо вимагати, щоб  $f_l(r)$  була розв'язком рівняння (48.18) з такою асимптотичною формою:

$$f_l(r) \sim (kr)^{-1} \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right). \quad (48.23)$$

Виконуючи подвійну підстановку у (48.22) ( $P_l(1) = 1$ ,  $P_l(-1) = (-1)^l$ ) і використовуючи асимптотичну форму  $f_l(r)$ <sup>1</sup>, ми одержуємо вираз для  $A_l$ :

$$A_l = (2l+1) i^l.$$

Таким чином, шуканий розклад плоскої хвилі має вигляд

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l P_l(\cos\vartheta) f_l(r). \quad (48.24)$$

Повернемося тепер до рівняння (48.14). Загальний розв'язок цього рівняння, що володіє аксіальною симетрією, має вигляд

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l(\cos\vartheta) R_l(r), \quad (48.25)$$

де  $A_l$  — шукані коефіцієнти, а  $R_l$  — розв'язок рівняння для радіальних функцій задачі центрального поля:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left( k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0. \quad (48.26)$$

Це рівняння має два незалежні розв'язки, один з яких є скінченим у початку координат. Оберемо саме цей розв'язок. Тоді  $R_l(r)$  буде визначено з точністю до сталого множника. Коефіцієнти  $A_l$  визначимо так, щоб  $\psi$  мало асимптотичну форму (48.15). Коли покласти  $R_l = r^{-1} G(r)$ , то рівняння для  $G$  буде таким:

$$\frac{d^2 G}{dr^2} + \left[ k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] G = 0. \quad (48.27)$$

При великих  $r$  останні два члени рівняння прямують до нуля і можна чекати, що кожний розв'язок матиме асимптотичну форму

$$G \sim A \sin(kr + \varepsilon), \quad (48.28)$$

де  $A$  та  $\varepsilon$  — сталі. Для з'ясування цього покладемо в рівняння (48.27)

$$G = \varphi(r) e^{ikr},$$

тоді

$$\frac{d^2 \varphi}{dr^2} + 2ik \frac{d\varphi}{dr} - \left[ U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \varphi = 0.$$

Оскільки для великих  $r$  амплітуда  $\varphi(r)$  майже постійна, вважаємо, що

$$\frac{d^2 \varphi}{dr^2} \ll k \frac{d\varphi}{dr},$$

і відкидаємо перший член у рівнянні для  $\varphi$ . Після інтегрування одержуємо

<sup>1</sup> Через функції Бесселя точний розв'язок  $f_l(r)$  виражається так:

$$f_0(r) = \frac{\sin kr}{kr}, \quad f_l(r) = \left( \frac{\pi}{2kr} \right)^{1/2} J_{l+1/2}(kr),$$

$$2ik \ln \varphi = \int \left[ U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] dr.$$

При великих  $r$  права частина цієї рівності прямує до сталої границі лише тоді, коли  $U(r)$  на безмежності прямує до нуля швидше, ніж  $1/r$ . Отже, для полів, які зникають із збільшенням віддалі швидше, ніж поле Кулона, для частинного розв'язку (48.26), скінченного у початку, ми матимемо асимптотичну форму<sup>1</sup>:

$$cr^{-1} \sin \left( kr - \frac{1}{2} l\pi + \eta_l \right), \quad (48.29)$$

де  $c$  — довільна стала, а  $\eta_l$  — стала, яка залежить від  $k$  та  $U(r)$ .

Фаза  $\eta_l$  визначається граничною умовою скінченності  $R$  при  $r \rightarrow 0$ , при якій розв'язується точне рівняння Шредінгера. Доданок  $-\frac{1}{2} l\pi$  запроваджений для того, щоб при  $U(r) = 0$  фаза  $\eta_l$  оберталась в нуль. Обираючи конкретне значення  $c$ , визначимо  $R_l(r)$  як такий розв'язок, що має асимптотичну форму

$$(kr)^{-1} \sin \left( kr - \frac{1}{2} l\pi + \eta_l \right). \quad (48.30)$$

Відніmemo тепер від (48.25) вираз (48.24). Утворена різниця повинна характеризувати розсіяну хвилю. Коефіцієнти  $A_l$  нам треба обрати в такий спосіб, щоб згадана різниця не містила членів типу  $r^{-1}e^{-ikr}$  (що описують збіжну хвилю). При великих  $r$  маємо

$$\begin{aligned} \psi - e^{ikz} \sim \sum_l \frac{1}{kr} P_l(\cos\theta) \left\{ A_l \sin \left( kr - \frac{1}{2} l\pi + \eta_l \right) - \right. \\ \left. - i^l (2l+1) \sin \left( kr - \frac{1}{2} l\pi \right) \right\}. \end{aligned} \quad (48.31)$$

Вираз у фігурних дужках можна переписати так:

$$\frac{1}{2i} e^{i \left( kr - \frac{1}{2} l\pi \right)} [A_l e^{i\eta_l} - i^l (2l+1)] - \frac{1}{2i} e^{-i \left( kr - \frac{1}{2} l\pi \right)} [A_l e^{-i\eta_l} - i^l (2l+1)].$$

Звідси видно, що для того, щоб зник член з  $e^{-ikr}$ , треба покласти

$$A_l = (2l+1) i^l e^{i\eta_l}. \quad (48.32)$$

Хвильова функція  $\psi$  має при цих  $A_l$  вигляд

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l e^{i\eta_l} R_l(r) P_l(\cos\theta), \quad (48.33)$$

а коефіцієнт  $f(\theta)$  у асимптотичній формі розсіяної хвилі має вигляд

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [e^{2i\eta_l} - 1] P_l(\cos\theta). \quad (48.34)$$

Одержана формула визначає амплітуду розсіяної хвилі, а разом з цим і ефективний переріз через фази  $\eta_l$ . Оскільки інтенсивність розсіяння (ефективний переріз) виражається через  $|f(\theta)|^2$ , то зручно записати

<sup>1</sup> Випадок кулонівського поля ми розглянемо далі.

де

$$|f(\theta)|^2 = A^2 + B^2,$$

$$A = \frac{1}{2k} \sum (2l+1) [\cos 2\eta_l - 1] P_l \quad (48.35)$$

$$B = \frac{1}{2k} \sum (2l+1) \sin 2\eta_l \cdot P_l.$$

Якщо проінтегрувати (48.13) по  $\theta$  від 0 до  $\pi$ , то ми одержимо повний ефективний переріз розсіяння  $\sigma$ , який є відношенням повної імовірності розсіяння частинки в одиницю часу до густини потоку імовірності у падаючій хвилі:

$$\sigma = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta. \quad (48.36)$$

Підставлення в цю формулу виразу (48.34) при використанні властивостей поліномів Лежандра дає такий результат:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l. \quad (48.37)$$

Розвинений метод має назву методу парціальних хвиль ( $\eta_l$  — фаза  $l$ -ої парціальної хвилі) і був застосований до задачі про розсіяння електронів атомами Факсеном і Хольцмарком<sup>1</sup>.

## § 49. Дослідження загальних формул. Кулонівське поле

### Якісний розгляд загальних формул

Для оцінки величини фаз  $\eta_l$  при великих  $l$  можна скористатись з того, що при цих умовах рух є квазікласичним. Фаза хвильової функції у зв'язку з цим подається виразом

$$\int_{r_0}^r \sqrt{k^2 - \frac{(l+1/2)^2}{r^2} - \frac{2mV(r)}{\hbar^2}} dr + \frac{\pi}{4}, \quad (49.1)$$

де  $r_0$  — корінь підкорінного виразу (див. § 21). Віднімаючи звідси фазу хвильової функції вільного руху

$$\int_{r_0}^r \sqrt{k^2 - \frac{(l+1/2)^2}{r^2}} dr + \frac{\pi}{4} \quad (49.2)$$

і покладаючи  $r \rightarrow \infty$ , ми одержимо  $\eta_l$ .

При великих  $l$  значення  $r_0$  теж є великим, а значить, в усьому інтервалі інтегрування  $V(r)$  є малим ( $V(r)$  зникає на безмежності) і наближено можна одержати

$$\eta_l = - \int_{r_0}^{\infty} \frac{mV(r) dr}{\hbar^2 \sqrt{k^2 - \frac{(l+1/2)^2}{r^2}}}. \quad (49.3)$$

<sup>1</sup> Н. Faxén, J. Holtsmark, Zs. f. Phys., 45, 307 (1927).

За порядком величини цей інтеграл (в разі його збіжності) дорівнює

$$\eta_l \sim \frac{mV(r_0)r_0}{kh^2}, \quad (49.4)$$

причому  $r_0 \sim l/k$ .

Якщо  $V(r)$  обертається в нуль на безмежності, як  $1/r^n$  з  $n > 1$ , інтеграл (49.3) буде збіжним і фази  $\eta_l$  скінченні (у згоді з умовою існування асимптотичної форми скінченного розв'язку (48.29)), коли ж  $n \leq 1$ , інтеграл розбігається і фази  $\eta_l$  є нескінченні. Цей висновок загальний, бо існування інтеграла (49.3) обумовлюється асимптотичною поведінкою  $V(r)$  при  $r \rightarrow \infty$ , а на досить великих  $r$  радіальний рух квазікласичний при довільних  $l$ . З порядкової оцінки (49.4) ми бачимо, що при  $n > 1$  фази  $\eta_l \ll 1$  при великих  $l$ .

Отже, сума всіх членів ряду (48.37) для повного перерізу, які відповідають  $l \gg 1$ , за порядком величини  $\sim \sum_{l \gg 1} l \eta_l^2$ . Інтегральна ознака збіжності рядів каже в цьому разі, що ряд для  $\sigma$  буде збіжним тоді, коли збігається інтеграл  $\int l \eta_l^2 dl$  або інтеграл  $\int V^2(r_0) r_0^3 dr_0$ . Отже, коли  $V(r)$  спадає на безмежності швидше, ніж  $1/r^2$ , цей інтеграл збігається і повний ефективний переріз буде скінченним. У протилежному разі —  $\sigma \rightarrow \infty$ .

Ця розбіжність зв'язана з тим, що при повільному зменшенні потенціальної енергії з віддаллю імовірність розсіяння на малі кути стає дуже великою. У зв'язку з цим треба дослідити  $f(\theta)$  при  $\theta \rightarrow 0$  і для випадків спадання  $V(r)$  більш швидкого, ніж  $1/r^2$ . Покладаючи у (48.34)  $\theta = 0$ , одержимо для далеких членів суми ( $l \gg 1$ ) за порядком  $\sim \sum_{l \gg 1} l \eta_l$ , так що скінченність  $f(\theta)$  приводить до умови збіжності

інтеграла  $\int V^2(r_0) r_0^2 dr_0$ . Цей інтеграл розбігається при умові, що  $V(r)$  спадає, як  $1/r^3$  або повільніше. Таким чином, диференціальний переріз обертається у безмежність при  $\theta = 0$  у полях, що спадають, як  $1/r^n$  при  $n \leq 3$ .

Розглянемо, нарешті, випадок, коли  $V(r) \sim 1/r^n$  при  $r \rightarrow \infty$ , а  $n \leq 1$ . При таких умовах при  $\theta = 0$  обертаються в безмежність і повний переріз і амплітуда розсіяння  $f(\theta)$ . Подивимось, однак, як треба обчислювати в цьому разі  $f(\theta)$  при  $\theta \neq 0$ .

У зв'язку з тотожністю

$$\delta(1 - \cos\theta) = \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta),$$

яка є розкладом  $\delta$ -функції за поліномами Лежандра, можна при  $\theta \neq 0$  відкинути в загальній формулі (48.34) одиницю в квадратних дужках, так що

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta) e^{2i\eta_l}. \quad (49.5)$$

Коли тепер праву частину помножити на  $e^{-2i\eta_0}$ , то ефективний переріз

не зміниться, бо він визначається квадратом модуля  $|f(\theta)|^2$ , а фаза комплексної функції  $f(\theta)$  зміниться на константу. Але при цьому в різниці  $\eta_l - \eta_0$ , у згоді з формулою (49.3), зникає розбіжний інтеграл. Таким чином, у розглядуваному випадку амплітуду розсіяння  $f(\theta)$  можна обчислити за формулою:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta) e^{2i(\eta_l - \eta_0)}. \quad (49.6)$$

#### Фази $\eta_l$ та момент кількості руху розсіяної частинки

Як вже відзначалося, фази  $\eta_l$  треба знаходити таким чином. Треба знайти скінченний розв'язок рівняння

$$\frac{d^2 G}{dr^2} + \left[ k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] G = 0 \quad (49.7)$$

з асимптотичною формою (при  $r \rightarrow \infty$ ), рівною

$$G \sim \sin\left(kr - \frac{1}{2} l\pi + \eta_l\right),$$

і в такий спосіб визначити  $\eta_l$ .

Коли при великих  $r$  функція  $U(r)$  експоненціально спадає до нуля, то можна оцінити  $\eta_l$  при досить великому  $l$  і тим самим кількість членів в ряді (48.34), яку треба враховувати при обчисленні  $f(\theta)$ . Так можна перевіряти і збіжність цього ряду. Дослідимо функцію

$$F(r) = k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}. \quad (49.8)$$

Якщо  $U(r)$  не має полюса, вищого за порядком ніж  $r^{-1}$ , то  $F(r) < 0$  при малих  $r$ , а при великих  $r$ , навпаки,  $F(r) > 0$ . Внаслідок цього  $F(r)$  обертається в нуль принаймні в одній точці. Припустимо, що існує лише один корінь  $F(r)$  в точці  $r = r_l$ . При досить малих  $r$  (коли в квадратних дужках (49.7) можна залишити лише останній член), розв'язок рівняння (49.7) веде себе як  $A r^{l+1}$ , де  $A$  — стала, яку ми вважатимемо додатною. При малих  $r$  маємо, що  $G > 0$ ,  $\frac{dG}{dr} > 0$ , а з (49.7) випливає, що й  $\frac{d^2 G}{dr^2} > 0$ .

При зростанні  $r$  функція  $G$  не може спадати доти, доки  $\frac{dG}{dr}$  не змінить свого знаку; це може статись лише при значеннях  $r$ , більших за перший корінь функції  $\frac{d^2 G}{dr^2}$ . Оскільки  $G$  зростає і, у зв'язку з цим, додатне для всіх  $r$  до першого кореня  $\frac{d^2 G}{dr^2}$ , то з рівняння (49.7) випливає, що цей останній співпадає з  $r_l$ . Функція  $G$  зростає монотонно до точки  $r = r_l$ , аналогічний результат ми одержимо і при  $A < 0$ . При  $r > r_l$  функція  $G$  має, взагалі кажучи, коливний характер<sup>1</sup>.

Покажемо тепер, що коли  $V(r_l)$  є малим при значеннях  $l$ , більших за якесь певне значення, то  $\eta_l$  при цих  $l$  теж дуже мале (в цьому разі

<sup>1</sup> Легко показати, що корінь  $r_l$  дорівнює віддалі, на яку частинка із заданим моментом кількості руху (відносно центра) наближається до силового центра за класичною теорією.

$r_l$  може визначатись з умови  $k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} = 0$ . Нехай  $g_l(r)$  є розв'язком рівняння

$$\frac{d^2 g}{dr^2} + \left\{ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} g = 0, \quad (49.9)$$

скінченням у початку координат, з асимптотикою при великих  $r$ , вигляду:

$$g_l \sim \sin \left( kr - \frac{1}{2} l\pi \right).$$

Функція  $g_l(r)$  є рівною

$$g_l = \left( \frac{\pi}{2kr} \right)^{1/2} J_{l+1/2}(kr)$$

(див. рівняння (48.18) та зноски на стор. 419).

При  $r < r_l$  функція  $g_l(r)$  зменшується разом зі зменшенням  $r$  експоненціально.

Розв'яжемо тепер рівняння (49.7) методом збурень, а саме: покладемо

$$G_l = g_l + \Phi \quad (49.10)$$

і будемо нехтувати добутком  $\Phi U$  як малою величиною другого порядку.

З рівняння (49.7) одержуємо

$$\frac{d^2 \Phi}{dr^2} + \left\{ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \Phi = U(r) g_l(r). \quad (49.11)$$

Нехай

$$\Phi = g_l(r) \zeta(r), \quad (49.12)$$

тоді для  $\zeta(r)$  маємо, після підстановки,

$$g_l(r) \frac{d^2 \zeta}{dr^2} + \frac{dg_l(r)}{dr} \cdot 2 \frac{d\zeta}{dr} = U(r) g_l(r). \quad (49.13)$$

Помножаючи це рівняння на  $g_l(r)$  та інтегруючи, одержимо

$$g_l^2 \frac{d\zeta}{dr} = \int_0^r U(r) [g_l(r)]^2 dr. \quad (49.14)$$

Оскільки при  $r=0$   $\frac{d\zeta}{dr}$  повинно бути скінченням, а  $g_l(r)$  при малих  $r$  веде себе, як  $r^{l+1}$ , то нижня границя в інтегралі має бути рівною нулеві. Отже,

$$\frac{d\zeta}{dr} = [g_l(r)]^{-2} \int_0^r U(r) [g_l(r)]^2 dr. \quad (49.15)$$

При великих  $r$  маємо

$$\frac{d\zeta}{dr} \sim \csc^2 \left( kr - \frac{1}{2} l\pi \right) \int_0^\infty U(r) [g_l(r)]^2 dr. \quad (49.16)$$

Оскільки ми припустили, що при розглядуваних значеннях  $l$  функція

$U(r)$  мала, якщо  $r > r_l$ , а з другого боку ми знаємо, що  $g_l$  мала, якщо  $r < r_l$ , то чисельне значення інтеграла в правому боці (49.16) повинно бути малим.

Інтегрування обох частин рівняння (49.16) дає

$$\zeta \sim \left[ \operatorname{ctg} \left( kr - \frac{1}{2} \pi l \right) + \operatorname{const} \right] \cdot \frac{1}{k} \int_0^\infty U(r) [g_l(r)]^2 dr, \quad (49.17)$$

звідки випливає, що

$$G_l \sim \sin \left( kr - \frac{1}{2} \pi l \right) + \left[ \cos \left( kr - \frac{1}{2} \pi l \right) + \operatorname{const} \cdot \sin \left( kr - \frac{1}{2} \pi l \right) \right] \frac{1}{k} \int_0^\infty U(r) [g_l(r)]^2 dr. \quad (49.18)$$

Нехтуючи членами другого порядку відносно малої величини  $\eta_l = -\frac{1}{k} \int_0^\infty U(r) [g_l(r)]^2 dr$ , одержимо остаточно:

$$G_l \sim \operatorname{const} \cdot \sin \left( kr - \frac{1}{2} \pi l + \eta_l \right),$$

$$\eta_l = -\frac{1}{2} \pi \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty V(r) [J_{l+1/2}(kr)]^2 r dr. \quad (49.19)$$

Це співвідношення є вірним, коли його права частина мала, і свідчить про те, що при розглядуваних умовах  $\eta_l$  мале. Оскільки (49.19) має місце при великих значеннях  $l$ , то цією формулою можна користуватись для дослідження збіжності загального ряду (48.34). Цей ряд збігається, коли збігається ряд

$$\sum \eta_l P_l(\cos \vartheta) (2l+1). \quad (49.20)$$

Якщо  $\eta_l \ll 1$  для довільних  $l$ , то формулою (49.19) можна користуватись завжди.

Отже, наш метод парціальних перерізів, в якому

$$\sigma = \sum_l \sigma_l, \quad (49.21)$$

де парціальний переріз  $\sigma_l$  відповідає частинкам з моментом кількості руху  $\sqrt{\hbar^2 l(l+1)}$ , вказує, що при

$$V(r) \ll \frac{n(n+1) \hbar^2}{r^2 2m} \quad (49.22)$$

$$kr \sim \sqrt{n(n+1)}, \quad k = mv/\hbar$$

і можна нехтувати всіма фазами  $\eta_l$ , для яких  $l > n$ .

Ефективний переріз розсіяння є функцією від швидкості частинок, що розсіюються. Визначення залежності  $\eta_l$  від  $k$  при малих значеннях  $k$  дозволяє встановити границю, до якої прямує переріз розсіяння при малих швидкостях. Загальний аналіз розсіяння повільних части-

нок<sup>1</sup> приводить до таких результатів. Якщо  $1/k$  є великим у порівнянні з віддаллю  $r_0$ , на якій  $V(r)$  стає малим, та коли  $V(r)$  спадає на великих віддаллях швидше, ніж  $1/r^3$ , то закон залежності фаз від  $k$  може бути якісно записаний так:

$$\eta_l \sim k^{2l+1}, \quad \text{коли } n-3 > 2l, \quad (49.23)$$

$$\eta_l \sim k^{n-2} \quad \text{коли } n-3 < 2l,$$

де  $n$  — показник степеня у законі спадання  $V(r) \sim 1/r^n$  на великих  $r$ . Зокрема  $\eta_0$  при  $n > 3$  є пропорційним до  $k$ . На підставі цього при малих швидкостях залежність перерізу від швидкості визначатиметься залежністю  $\eta_0$  від  $k$ :

$$f(\vartheta) \simeq \frac{1}{2ik} (e^{2i\eta_0} - 1) \simeq \frac{\eta_0}{k} = \beta, \quad (49.24)$$

бо  $\eta_0 = \beta k$ , де  $\beta$  — константа, не залежна від швидкості, і для повного ефективного перерізу ми одержимо

$$\sigma = 4\pi\beta^2. \quad (49.25)$$

Отже, при малих швидкостях розсіяння ізотропне, а ефективний переріз не залежить від швидкості.

#### Розсіяння частинок кулонівським полем

Як ми зазначали, розвинений метод парціальних хвиль є придатним для обчислення амплітуди розсіяння лише тоді, коли  $V(r)$  при зростанні  $r$  прямує до нуля швидше, ніж  $r^{-1}$ . Таким чином, розсіяння у кулонівському полі з точки зору цього методу є особливим випадком. Це пов'язане, насамперед, з тим, що асимптотична форма скінченного розв'язку рівняння для радіальних функцій в цьому разі містить логарифмічний член під знаком синуса (див. § 14 (14.48)). Було показано, однак, що хвильова функція, що описує розсіяння, має вигляд (48.33) і для цього випадку<sup>2</sup> і має асимптотичну форму

$$\psi \sim J + Sf(\vartheta), \quad (49.26)$$

де  $J$  характеризує падаючу хвилю, а  $S$  — розсіяну, причому

$$|f(\vartheta)| = \left( \frac{ZZ'e^2}{2mv^2} \right) \csc^2 \frac{\vartheta}{2}, \quad (49.27)$$

де  $Z'e$  — заряд частинки, що розсіюється, а  $Ze$  — заряд центра так, що  $V(r) = \frac{ZZ'e^2}{r}$ . Ми підемо іншим шляхом, не використовуючи розкладів типу (48.33), а розв'язуючи безпосередньо хвильове рівняння. Розглянемо для конкретності розсіяння  $\alpha$ -частинок на атомі важкого елемента. В цьому разі головну роль відіграє кулонівське відштовхування між  $\alpha$ -частинкою та ядром. Тому потенціальну енергію можна записати так:

<sup>1</sup> Загальний аналіз розсіяння повільних частинок у стислій, але коректній формі дано у книзі Л. Ландау, Е. Лифшица, Іос. сіт., § 108. Дослідження залежності  $\eta_0$  та  $\sigma_0$ , а також фаз та парціальних перерізів вищих порядків від швидкості для конкретних прикладів розсіяння потенціальною ямою, бар'єром і т. д. докладно подане в книзі Н. Мотт і Г. Мессі, Теория атомных столкновений, ИЛ, М. (1951), (див. гл. II, § 3). Див. також Л. Шифф, Квантовая механика, § 19.

<sup>2</sup> W. Gordon, Zs. f. Phys., 48, 180 (1928).

$$V(r) = \frac{2Ze^2}{r}.$$

Хвильове рівняння для нашої задачі має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + \frac{2Ze^2}{r} \psi - i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = 0. \quad (49.28)$$

Нехай  $\alpha$ -частинка має певну енергію  $E = p^2/2m$ , де  $p$  — кількість руху частинки на безмежності, і момент кількості руху частинки навколо осі  $z$  дорівнює нулеві, так що хвильова функція не залежить від азимута  $\varphi$ . (Нехай хвиля падає з боку від'ємних  $z$ ).

Оскільки енергія частинки має певне значення, ми можемо покласти

$$\psi = \psi^0 e^{-\frac{i}{\hbar} Et},$$

де  $\psi^0$  задовольняє рівняння Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi^0 + \frac{2Ze^2}{r} \psi^0 = E\psi^0.$$

Для спрощення коефіцієнтів запровадимо нову одиницю довжини

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{2Ze^2m} \quad (49.29)$$

і покладемо

$$E = \varepsilon \cdot \frac{2Ze^2}{r_0}, \quad x' = \frac{x}{r_0}, \quad y' = \frac{y}{r_0}, \quad z' = \frac{z}{r_0}, \quad r' = \frac{r}{r_0}. \quad (49.30)$$

Тоді рівняння набуває вигляду

$$-\frac{1}{2} \Delta' \psi^0 + \frac{1}{r'} \psi^0 = \varepsilon \psi^0, \quad (49.31)$$

а гранична умова про те, що при від'ємних  $z$  та великих  $r$  хвильова функція повинна являти плоску хвилю, запишеться в нових змінних так:

$$\psi^0 \sim e^{i\sqrt{2\varepsilon}z'} \quad \text{при } -\infty < z' < 0, \quad r' \rightarrow \infty. \quad (49.32)$$

У зв'язку з особливою роллю осі  $z$ , введемо параболічні координати

$$u = r' + z', \quad v = r' - z'. \quad (49.33)$$

Ми можемо використати обчислення, пророблені у § 15, і взяти звідти рівняння (15.8) з певними змінами. У зв'язку з тим, що кулонівська енергія має в розглядуваному випадку обернений знак ( $\alpha$ -частинка в полі ядра), треба  $+1$  замінити на  $-1$ , далі треба покласти у (15.8)  $g=0$  і врахувати, що  $\psi^0$  не залежить від кута  $\varphi$ . Проробивши ці зміни, одержимо

$$\frac{\partial}{\partial u} \left( u \frac{\partial \psi^0}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left( v \frac{\partial \psi^0}{\partial v} \right) + \left[ -1 + \frac{1}{2} \varepsilon (u + v) \right] \psi^0 = 0. \quad (49.34)$$

Гранична умова в параболічних координатах запишеться так:

$$\psi^0 \sim e^{i\sqrt{2\varepsilon} \frac{u-v}{2}} \quad (49.35)$$

при  $v \rightarrow \infty$  та всіх значеннях  $u$ . Цій умові можна задовольнити лише тоді, коли



$$\psi^0 = e^{i\sqrt{\frac{\varepsilon}{2}}u} \cdot \chi, \quad (49.36)$$

де  $\chi$  не залежить від  $u$  і задовольняє граничній умові

$$\chi \sim e^{-i\sqrt{\frac{\varepsilon}{2}}v} \quad \text{при } v \rightarrow \infty. \quad (49.37)$$

Підстановка (49.36) в рівняння (49.34) показує, що (49.36) дійсно визначає розв'язок, коли  $\chi$  задовольняє рівнянню

$$\frac{d}{dv} \left( v \frac{\partial \chi}{\partial v} \right) + \left( i\sqrt{\frac{\varepsilon}{2}} - 1 + \frac{1}{2} \varepsilon v \right) \chi = 0. \quad (49.38)$$

Оскільки  $\varepsilon > 0$ , ми можемо покласти тут  $v\sqrt{2\varepsilon} = v_1$ . Тоді

$$\frac{d}{dv_1} \left( v_1 \frac{\partial \chi}{\partial v_1} \right) + \left( \frac{i}{2} - \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} + \frac{1}{4} v_1 \right) \chi = 0. \quad (49.39)$$

Це рівняння збігається з рівнянням, дослідженим нами у § 14, а саме: з рівнянням вигляду

$$\frac{d}{dx_1} \left( x_1 \frac{dy}{dx_1} \right) + \left( \frac{x_1}{4} + \lambda_1 - \frac{s^2}{4x_1} \right) y = 0,$$

при

$$\lambda_1 = \frac{i}{2} - \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}}, \quad s = 0, \quad x_1 = v_1.$$

Позначимо для зручності:

$$\frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} = b, \quad \lambda_1 = \frac{i}{2} - b$$

і на підставі результатів § 14 запишемо розв'язок рівняння (49.39), скінченний при  $v_1 \rightarrow 0$ :

$$\begin{aligned} \chi &= ce^{-\frac{iv_1}{2}} F(-ib, 1; iv_1) = \\ &= ce^{-\frac{iv_1}{2}} \left\{ 1 + \frac{(-ib)}{1^2} \cdot iv_1 + \frac{(-ib)(-ib+1)}{(1 \cdot 2)^2} (iv_1)^2 + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (49.40)$$

Сталу  $c$  треба визначити з граничної умови для  $\chi$ :

$$\chi \sim e^{-i\frac{v_1}{2}} \quad \text{при } v_1 \rightarrow \infty. \quad (49.41)$$

Для цього треба скористатись асимптотичним виразом для ряду  $F$ , одержаним нами у § 14 (14.46). Для наших значень параметрів ми одержимо

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{ce^{\frac{\pi}{2}b}}{\Gamma(1+ib)} e^{-i\left(\frac{v_1}{2} - b \ln v_1\right)} F^* \left( -ib, -ib; \frac{i}{v_1} \right) - \\ &- \frac{cbe^{\frac{\pi}{2}b}}{\Gamma(1-ib)} \cdot \frac{1}{v_1} e^{i\left(\frac{v_1}{2} - b \ln v_1\right)} F^* \left( 1+ib, 1+ib, -\frac{i}{v_1} \right), \end{aligned} \quad (49.42)$$

де  $F^*$  — формальні ряди, побудовані за правилом (14.45). Ми бачимо, що гранична умова (49.41) буде наближено виконуватись, коли покласти

$$c = e^{-\frac{\pi}{2}b} \Gamma(1+ib). \quad (49.43)$$

Повернемося тепер до змінних  $r'$  та  $z'$  і запишемо функцію  $\psi^0$ . Для малих  $v = r' - z'$  одержимо

$$\begin{aligned} \psi^0 &= e^{-\frac{\pi}{2}b} \Gamma(1+ib) e^{i\frac{z'}{b}} \left\{ 1 + \frac{(-ib)}{1^2} \cdot i \cdot \frac{r'-z'}{b} + \right. \\ &\left. + \frac{(-ib)(-ib+1)}{(1 \cdot 2)^2} \left[ \frac{i}{b} (r'-z') \right]^2 + \dots \right\}, \end{aligned} \quad (49.44)$$

а для великих  $v = r' - z'$

$$\begin{aligned} \psi^0 &= e^{i\frac{z'}{b}} e^{ib \ln \left( \frac{r'-z'}{b} \right)} \left\{ 1 + \frac{(-ib)^2}{1} \cdot \frac{ib}{r'-z'} + \dots \right\} - \\ &- \frac{\Gamma(1+ib)}{\Gamma(1-ib)} \frac{b^2}{r'-z'} e^{i\frac{r'}{b}} e^{-ib \ln \left( \frac{r'-z'}{b} \right)} \{ 1 + \dots \}. \end{aligned} \quad (49.45)$$

Остання формула дає повний розв'язок задачі. На великих віддальх від силового центра та не дуже близько до осі  $z$  перший доданок наближено дорівнює

$$\psi_1^0 = e^{i\frac{z'}{b} + ib \ln \left( \frac{r'-z'}{b} \right)} \quad (49.46)$$

і описує невідхилену плоску хвилю. Другий доданок репрезентує розсіяну сферичну хвилю

$$\psi_2^0 = -b^2 \frac{\Gamma(1+ib)}{\Gamma(1-ib)} \frac{e^{i\frac{r'}{b}}}{r'-z'} e^{-ib \ln \left( \frac{r'-z'}{b} \right)}. \quad (49.47)$$

Запроваджуючи кут розсіяння  $\vartheta$  так, що  $z' = r' \cos \vartheta$ , ми можемо  $\psi_2^0$  записати у відомій формі

$$\psi_2^0 = f(\vartheta) S, \quad (49.48)$$

де

$$S = r^{-1} e^{(ir/r_0 b - ib \ln r/r_0 b)} \quad (49.49)$$

$$f(\vartheta) = b^2 r_0 \frac{\exp \{ -ib \ln (1 - \cos \vartheta) + i\pi + 2i\eta_0 \}}{2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \quad (49.50)$$

$$e^{2i\eta_0} = \Gamma(1+ib) / \Gamma(1-ib).$$

Звідси інтенсивність розсіяння (диференціальний ефективний переріз)

$$\sigma(\vartheta) = |f(\vartheta)|^2 = \left( \frac{b^2 r_0}{2} \right)^2 \csc^4 \frac{\vartheta}{2} = \frac{1}{4} \left( \frac{2Ze^2}{2E} \right)^2 \csc^4 \frac{\vartheta}{2},$$

або, поклавши  $E = \frac{1}{2} mv^2$ , одержимо в більш загальному записі

$$\sigma(\vartheta) = \left( \frac{Z' Ze^2}{2mv^2} \right)^2 \csc^4 \frac{\vartheta}{2}, \quad (49.51)$$

де для розглянутого нами випадку розсіяння  $\alpha$ -частинок  $Z' = 2$ , а для електронів, наприклад, треба покласти  $Z' = -1$ .

Одержана нами формула (49.51) має назву формули Резерфорда,

яким вона вперше була виведена на основі класичної механіки. Таким чином, класична і квантова нерелятивістські механіки приводять у випадку кулонівського поля до однакових результатів<sup>1</sup>. Формула Резерфорда експериментально підтверджена дослідями по розсіянню  $\alpha$ -частинок на тяжких ядрах.

Відмітимо, що амплітуда розсіяння обертається у безмежність в нулях функції  $\Gamma(1 - ib)$ , тобто в точках, де аргумент  $\Gamma$ -функції дорівнює цілому від'ємному числу або нулеві. Відповідні значення енергії дорівнюють, як легко побачити, рівням енергії дискретного спектра в кулонівському полі. Цей факт ілюструє загальний зв'язок між законом розсіяння частинок (з додатною енергією) у даному полі і дискретним спектром власних значень енергії у тому ж полі<sup>2</sup>.

### § 50. Деякі спеціальні питання.

#### Потенціальна енергія як збурення. Борнівське наближення<sup>3</sup>

Ефективний переріз розсіяння вираховується в більш компактному і простому вигляді, ніж одержані раніше точні формули, якщо поле силового центра можна розглядати як мале збурення.

Задача теорії збурень, до якої зводиться в цьому разі проблема, є особливим випадком теорії збурень у неперервному спектрі. Не обмежуючись спочатку питанням розсіяння, розглянемо взагалі сформульований випадок теорії збурень<sup>4</sup>.

Незбуреним рівнянням Шредингера буде рівняння для вільної частинки:

$$\Delta\psi^0 + k^2\psi^0 = 0, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{p}{\hbar}. \quad (50.1)$$

Рівняння для поправки до хвильової функції першого наближення має в свою чергу вигляд

$$\Delta\psi^1 + k^2\psi^1 = \frac{2mV}{\hbar^2}\psi^0. \quad (50.2)$$

Будемо розв'язувати це рівняння безпосередньо, не використовуючи загальних формул теорії збурень у неперервному спектрі. Розглянемо рівняння вигляду

$$(L - \lambda_0)\psi = F(\vec{r}), \quad (50.3)$$

де  $L$  — самоспряжений оператор з власними значеннями  $\lambda$ , а  $F(\vec{r})$  — відома функція точки. Якщо  $\{\psi\}$  — система власних функцій оператора  $L$ , то задовольняються рівняння

$$L\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda, \quad (50.4)$$

а умови ортонормованості виглядають так:

$$\int \bar{\psi}_{\lambda'}(\vec{r}) \psi_\lambda(\vec{r}) d\tau = \delta(\lambda - \lambda'); \quad \int \bar{\psi}_\lambda(\vec{r}) \psi_\lambda(\vec{r}') d\lambda = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (50.5)$$

Ми вважаємо спектр власних значень  $\lambda$  неперервним.

<sup>1</sup> При зіткненнях тотожних частинок можуть бути відхилення від класичних результатів (див. далі).

<sup>2</sup> Див. наприклад Л. Ландау, Е. Лифшиц, loc. cit., § 107.

<sup>3</sup> М. Вогт, Zs. f. Phys., 38, 803 (1926).

<sup>4</sup> У попередньому розділі в зонній теорії кристалів був розглянутий такий випадок для квазінеперервного спектра (теорія Пайерлса).

Будемо шукати розв'язок (50.3) у вигляді розкладу за системою  $\{\psi_\lambda\}$ <sup>1</sup>:

$$\psi = \int c(\lambda) \psi_\lambda(\vec{r}) d\lambda \quad (50.6)$$

і, підставляючи його у рівняння (50.3), одержимо

$$\int c(\lambda) (\lambda - \lambda_0) \psi_\lambda(\vec{r}) d\lambda = F(\vec{r}). \quad (50.7)$$

Помножуючи тепер на  $\bar{\psi}_{\lambda'}(\vec{r})$  обидві частини одержаного рівняння та інтегруючи по простору, одержимо

$$c(\lambda') = \frac{\int \bar{\psi}_{\lambda'}(\vec{r}) F(\vec{r}) d\tau}{\lambda' - \lambda_0}. \quad (50.8)$$

Таким чином, розв'язок рівняння (50.3) можна записати у формі

$$\psi(\vec{r}) = \int G_{\lambda_0}(\vec{r}, \vec{r}') F(\vec{r}') d\tau', \quad (50.9)$$

де величина

$$G_{\lambda_0}(\vec{r}, \vec{r}') = \int \frac{\psi_\lambda(\vec{r}) \bar{\psi}_\lambda(\vec{r}')}{\lambda - \lambda_0} d\lambda \quad (50.10)$$

називається функцією Гріна для оператора  $L$  та числа  $\lambda_0$ <sup>2</sup>.

Якщо оператор  $L$  є гамільтоніаном вільної частинки, як у рівнянні (50.2), то функцію Гріна легко обчислити. Власна функція оператора  $-\Delta$ , що відповідає власному значенню  $k'^2$  (див. (50.2), відповідно нормована, відома:

$$\psi_{k'}^0(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{ik'\vec{r}}, \quad |k'| = k', \quad (50.11)$$

а тому

$$G_k(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int \frac{e^{ik'(\vec{r}-\vec{r}')}}{k'^2 - k^2} dk'. \quad (50.12)$$

Переходячи в просторі  $k'$  до сферичних координат і обираючи полярну вісь у напрямі вектора  $\vec{q} = \vec{r} - \vec{r}'$ , одержимо

$$G_k(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^{ik'q \cos\theta}}{k'^2 - k^2} k'^2 dk' \sin\theta d\theta d\varphi = (2\pi^2)^{-1} \int_0^\infty \frac{\sin k'q}{k'^2 - k^2} k' dk',$$

або, позначаючи  $k'q = \kappa$ ,

$$G_k(\vec{r}, \vec{r}') = (4\pi^2)^{-1} \int_{-\infty}^\infty \frac{\kappa \sin \kappa}{\kappa^2 - \sigma^2} d\kappa, \quad (50.13)$$

де  $\sigma = kq = k|\vec{r} - \vec{r}'| > 0$ .

<sup>1</sup> Див. подібний розгляд неоднорідних рівнянь для дискретного спектра у § 10. Там  $\lambda_0$  вважалось одним з власних значень оператора.

<sup>2</sup> Див. А. Соколов, Д. Іваненко, Классическая теория поля, ГИТТЛ, М.—Л. (1949), § 7; Ф. М. Морс и Г. Фешбах, Методы теоретической физики, ч. I, ИЛ (1960), гл. 7.

При  $\kappa = \pm \sigma$  підінтегральний вираз має сингулярність, відповідно до сингулярності при  $\lambda = \lambda_0$ , у загальній формулі (50.10). Оскільки загальний розв'язок будується як сума знайденого частинного розв'язку неоднорідного рівняння та загального розв'язку відповідного однорідного рівняння, саме рівняння (50.3) не дозволяє визначити характер коефіцієнтів  $c(\lambda)$  при  $\lambda = \lambda_0$ . Яку саме добавку треба обрати, можна визначити лише за допомогою граничних умов.

Якщо, згідно з нашою задачею розсіяння, обрати розв'язок незбуреного рівняння у вигляді  $e^{ikz}$  так, що в першому наближенні

$$\psi = \psi^0 + \psi^1 = e^{ikz} + \psi^1, \quad (50.14)$$

де  $\psi^1$  визначається формулою (50.9), то, накладаючи граничну умову

$$\psi \rightarrow e^{ikz} + r^{-1} f(\vartheta, \varphi) e^{ikr}, \quad r \rightarrow \infty, \quad (50.15)$$

ми зможемо визначити внесок безмежно малого оточення точок  $\kappa = \pm \sigma$  в інтеграл (50.13). Порівняння останніх двох формул показує, що нам треба брати лише такі розв'язки  $\psi^1(\vec{r})$ , які мають асимптотичний вигляд:  $r^{-1} f(\vartheta, \varphi) e^{ikr}$ .

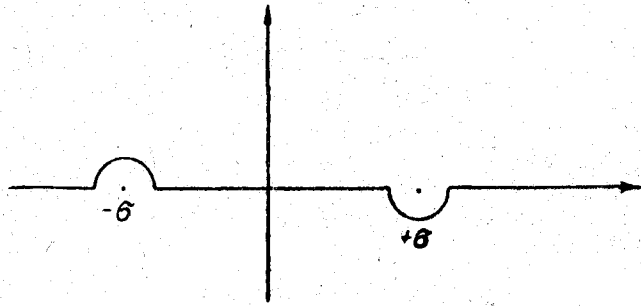


Рис. 40.

З формули (50.9) випливає, що інтеграл (50.13) треба обчислити так, щоб він при великих  $\sigma$  поводив себе як  $e^{i\sigma}$ . Наявність членів типу  $e^{-i\sigma}$  в  $G$  відповідає присутності в  $\psi^1$  падаючої хвилі, що суперечить граничним умовам на безмежності. Обчислення інтеграла (50.13) зручно провести, розглядаючи його як контурний інтеграл у комплексній площині  $\kappa$ . Нехай контур інтегрування обраний так, як це показано на рис. 40.

Запишемо далі:

$$\int \frac{\kappa \sin \kappa}{\kappa^2 - \sigma^2} d\kappa = \frac{1}{2i} \int \frac{\kappa e^{i\kappa}}{(\kappa - \sigma)(\kappa + \sigma)} d\kappa - \frac{1}{2i} \int \frac{\kappa e^{-i\kappa}}{(\kappa - \sigma)(\kappa + \sigma)} d\kappa. \quad (50.16)$$

Перший доданок можна обчислити, замкнувши контур безмежним півколом у верхній півплощині, бо на цьому півколі експоненціальний множник прямує до нуля і, відповідно, додана частина інтеграла обертається в нуль. Таким чином, перший доданок у (50.16) дорівнює остачі відносно полюса ( $\kappa = \sigma$ ), що лежить всередині контура, помноженому на  $2\pi i$ .

Другий доданок обчислюється так само, тільки півколо треба брати у нижній півплощині. Для першого доданку одержуємо значення  $i\pi e^{i\sigma}$ , а для другого —  $i\pi e^{i\sigma}$  (див. рис. 41). Таким чином, весь інтеграл дорівнює  $\pi e^{i\sigma}$ . При будь-якому іншому виборі контура інтегрування обов'язково з'явилися би члени типу  $e^{-i\sigma}$ .

Підставляючи знайдене значення інтеграла у (50.13), одержуємо

$$G_k(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (50.17)$$

і для наближеного розв'язку збуреного рівняння маємо<sup>1</sup>

$$\psi(\vec{r}) = e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{ikz'} U(\vec{r}') d\tau', \quad (50.18)$$

де  $\bar{U}(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r)$ ,

Припустимо, що функція  $U(\vec{r}')$  досить швидко спадає на великих відстанях, так що існує асимптотична область, де  $|\vec{r}|$  більше за значення  $|\vec{r}'|$ , які дають суттєвий внесок в інтеграл у (50.18). Тоді, оскільки (див. рис. 42)

$$|\vec{r}' - \vec{r}|^2 = r^2 + r'^2 - 2(\vec{n}\vec{r}')r,$$

маємо при  $r \gg r'$ :

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = r - \vec{n}\vec{r}' + O\left(\frac{r'}{r}\right)$$

$$|\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} = \frac{1}{r} + \frac{\vec{n}\vec{r}'}{r^2},$$

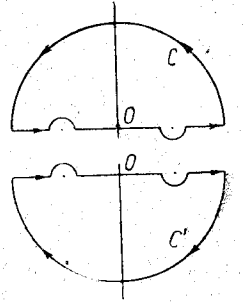


Рис. 41.

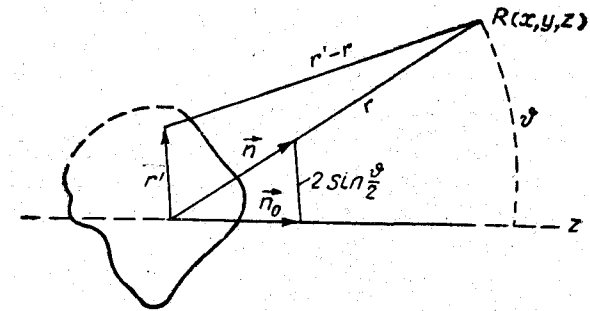


Рис. 42.

і асимптотична формула набуває вигляду:

$$\psi(\vec{r}) \sim e^{ikz} - (4\pi r)^{-1} e^{ikr} \int U(\vec{r}') e^{ik(z' - \vec{n}\vec{r}')} d\tau'$$

або

$$\psi(\vec{r}) \sim e^{ikz} - (4\pi r)^{-1} e^{ikr} \int U(\vec{r}') e^{ik(\vec{n}_0 - \vec{n})\vec{r}'} d\tau', \quad (50.19)$$

де  $\vec{n}_0$  — одиничний вектор падаючої хвилі, спрямований вздовж осі z, а  $\vec{n}$  — одиничний вектор напрямку вектора  $\vec{r}$ . Порівнюючи одержаний вираз з (50.15), бачимо, що

<sup>1</sup> Зауважимо, що з нашого розгляду випливає, що загальний точний розв'язок рівняння  $\Delta\psi + [k^2 - U(r)]\psi = 0$  повинен задовольняти інтегральне рівняння

$$\psi = \psi^0 - \frac{1}{4\pi} \int \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} U(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\tau'$$

$$f(\vartheta, \varphi) = - (4\pi)^{-1} \int U(\vec{r}') e^{ik(\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}'} d\tau'. \quad (50.20)$$

Запровадимо вектор  $\vec{K} = k(\vec{n}_0 - \vec{n}) = \vec{k}_0 - \vec{k}$ ,  $|\vec{K}| = K = k|\vec{n}_0 - \vec{n}| = 2k \sin \frac{\vartheta}{2} = \frac{4\pi \sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$ .

Тоді

$$f(\vartheta, \varphi) = - (4\pi)^{-1} \int U(\vec{r}') e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}'} d\tau'. \quad (50.21)$$

Вектор  $\hbar\vec{K}$  репрезентує імпульс, який передається силовому центру за час зіткнення<sup>1</sup>.

Якщо функція  $U(\vec{r})$  сферично симетрична  $U(\vec{r}) = U(r)$ , то у формулі (50.21) можна провести інтегрування по кутах, що визначають напрямки вектора  $\vec{r}'$ . Обираючи при цьому інтегруванні полярну вісь у напрямку вектора  $\vec{K}$ , ми легко одержимо

$$f(\vartheta) = - \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty \frac{\sin Kr}{Kr} V(r) r^2 dr, \quad (50.22)$$

де ми замість  $r'$  написали  $r$ .

Зауважимо, що, як і слід було чекати для сферично симетричного поля, амплітуда розсіяння не залежить від азимута  $\varphi$  і, що найбільш цікаве, імпульс частинки і кут розсіяння входять лише через  $K$ , тобто лише у комбінації  $p \sin \frac{\vartheta}{2}$ . Якщо  $V(r)$  описує поле атома та йде мова про розсіяння електронів, то буває зручним перетворити вирази так, щоб у них фігурувала густина заряду в атомі  $-eQ(\vec{r})$ . Потенціальну енергію взаємодії електрона з атомом можна записати у формі

$$V(r) = - \frac{Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'. \quad (50.23)$$

Підстановка у (50.21) дає

$$f(\vartheta) = \frac{2mZe^2}{\hbar^2 4\pi} \int \frac{e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}}{r} d\tau - \frac{2me^2}{\hbar^2 4\pi} \int e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\tau \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'. \quad (50.24)$$

<sup>1</sup> Ті самі результати можна одержати, застосовуючи безпосередньо відомі нам формули теорії збурень у неперервному спектрі. З імовірності переходу  $dW_{\nu, \nu'} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\nu, \nu'}|^2 \delta(E_\nu - E_{\nu'}) d\nu$ , де  $V$  потенціальна енергія, для випадку переходу частинки (падаючої) зі стану з заданим імпульсом  $\vec{p}$  у стан з імпульсом  $\vec{p}'$ , одержують всі формули борнівського наближення. Див. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантова механіка, § 110. Л. Шифф, Квантовая механика, § 29.

Можна використати і відомий розв'язок рівняння для потенціалів (рівняння Даламбера) — так звані запізнені потенціали у випадку чистої осциляції, тобто

$$\Delta\varphi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = -4\pi\rho$$

при  $\rho = \rho_0 e^{2\pi i \nu t}$ ,  $\varphi = \varphi_0 e^{2\pi i \nu t}$ ,  $\frac{2\pi\nu}{v} = \frac{\omega}{v} = k$ .

Див. наприклад, Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, § 77.

Перший інтеграл легко обчислити користуючись рівнянням Пуассона. Дійсно, інтеграл

$$\varphi(\vec{r}') = \int \frac{e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau \quad (50.25)$$

можна розглядати як потенціал, створений у точці  $\vec{r}'$  зарядами, розподіленими у просторі з густиною  $\rho(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$ , тобто маємо

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) = -4\pi e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}, \quad (50.26)$$

звідки зразу знаходимо розв'язок:

$$\varphi(\vec{r}') = \frac{4\pi e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}'}}{|\vec{K}|^2}, \quad |\vec{K}|^2 = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2. \quad (50.27)$$

На підставі цього перший інтеграл у (50.24) обчислюється зразу, він дорівнює  $4\pi/|\vec{K}|^2$ , а другий інтеграл легко вирахувати за допомогою (50.27) та інтегрування в сферичних координатах з полярною віссю рівнобіжною до  $\vec{K}$ . В результаті одержуємо

$$f(\vartheta) = \frac{2m}{\hbar^2} e^2 \frac{Z - F(\vartheta)}{K^2}, \quad (50.28)$$

де

$$F(\vartheta) = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin Kr}{Kr} r^2 dr. \quad (50.29)$$

Маючи на увазі, що  $K^2 = 4k^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{4m^2 v^2}{\hbar^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ , одержуємо остаточно

$$f(\vartheta) = \frac{e^2}{2mv^2} [Z - F(\vartheta)] \csc^2 \frac{\vartheta}{2}. \quad (50.30)$$

Величина  $F$  називається звичайно атомним фактором. Функція  $F$  визначає кутовий розподіл розсіяних електронів і протабульована в певному інтервалі значень  $K$  для всіх елементів. Цей самий атомний фактор визначає і розсіяння рентгенівських променів атомами.

#### Умови придатності борнівського наближення

Для визначення умов можливості застосування борнівського наближення ми повинні визначити умови придатності теорії збурень, коли вся потенціальна енергія розглядається як збурення. Такою умовою є нерівність  $\psi^1 \ll \psi^0$  (див. 50.2). Нехай розміри області простору, де поле помітно відмінне від нуля, є порядку величини  $a$ . Розглянемо частинки з так малою енергією, що  $ak \ll 1$ . При таких умовах у виразі для  $\psi^1$

$$\psi^1 = - \frac{1}{4\pi} \int \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^0 U(\vec{r}') d\tau' \quad (50.31)$$

множник  $e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'|}$  не має значення при оцінці порядку величини, і весь інтеграл за порядком буде дорівнювати  $\psi^0 |U| a^2$ , так що

$$\psi^1 \sim \frac{m}{\hbar^2} |V| a^2 \psi^0.$$

Умова придатності методу матиме вигляд

$$|V| \ll \frac{\hbar^2}{ma^2}, \text{ при } ka \approx 1. \quad (50.32)$$

Права частина цієї нерівності є ні чим іншим, як порядком величини кінетичної енергії, якою володіла би частинка, що вміщена в об'ємі з лінійними розмірами  $\sim a$ .<sup>1</sup> У неглибокій тривимірній потенціальній ямі, для якої виконується умова (50.32), не існує від'ємних рівнів енергії. Дійсно, при  $E = 0$  незбурена хвильова функція  $\psi^0 = \text{const}$ . Оскільки  $\psi^1 \ll \psi^0$ , то хвильова функція руху в ямі  $\psi = \psi^0 + \psi^1$  не має вузлів; звідси випливає, що ця функція відноситься до нормального стану, так що  $E = 0$  залишається найменшим можливим значенням енергії частинки.<sup>2</sup> У випадку великих енергій, коли  $ka \gg 1$ , множник  $e^{ikz}$  суттєво зменшує величину інтеграла. Проведемо оцінку в цьому разі. Розглянемо розв'язок незбуреного рівняння  $\psi^0 = e^{ikz}$  і розв'язок рівняння

$$\Delta \psi^1 + k^2 \psi^1 = \frac{2m}{\hbar^2} V e^{ikz}$$

шукатимемо у вигляді  $\psi^1 = e^{ikz} \cdot f$ . Оскільки  $k$  вважається досить великим, можна зберегти при підстановці обраної форми розв'язку у рівняння лише ті члени у  $\Delta \psi^1$ , де хоч один раз диференціюється множник  $e^{ikz}$ . Для  $f$  тоді одержимо рівняння

$$2ik \frac{\partial f}{\partial z} = \frac{2mV}{\hbar^2}.$$

Звідси

$$\psi^1 = e^{ikz} f = -\frac{im}{\hbar^2 k} e^{ikz} \int V dz.$$

Отже, за порядком величини  $|\psi^1| \sim \frac{m|V|a}{\hbar^2 k}$  і умова можливості застосування методу буде такою:

$$|V| \ll \frac{\hbar^2}{ma^2} ka = \frac{\hbar v}{a}, \text{ при } ka \gg 1. \quad (50.33)$$

Ця умова більш слабка ніж умова (50.32). Тому коли можна розглядати поле як збурення при малих енергіях частинок, то це можливе і при великих енергіях, але обернене, взагалі кажучи, невірне. З умови (50.33) видно, що борнівське наближення у всякому разі цінне для досить швидких частинок. (Якщо, наприклад, «яма» настільки глибока, що може захопити частинку, то борнівським наближенням можна користуватись лише при великих енергіях). Коли ж виконується умова (50.32) (мілка «яма»), то воно придатне при всіх швидкостях.

В зв'язку з тим, що борнівське наближення придатне в основному для частинок великих енергій, воно доповнює метод парціальних хвиль, практично найбільш корисний для малих енергій. Зауважимо ще таке. Вираз для  $f(\vartheta)$  (50.22) і вираз для  $\eta_l$  (49.19) були одержані нами у

<sup>1</sup> За нерівностями Гейзенберга імпульс такої частинки має порядок  $\sim \hbar/a$ .

<sup>2</sup> У двовимірному чи одновимірному випадку завжди є рівні від'ємної енергії. В цих випадках взагалі не можна застосовувати розглянуту нами теорію збурень при  $E \approx 0$ , бо інтеграл, що визначає  $\psi^1$ , розбігається при  $k \rightarrow 0$  (див. Л. Ландау і Е. Лифшиц, loc. cit., § 45).

припущенні, що  $V(r)$  є малим збуренням, у зв'язку з цим можна чекати, що підстановка (49.19) у точний вираз для  $f(\vartheta)$  (48.34) приведе до формули Борна (50.22). В тому, що це дійсно так, можна перекоонатися за допомогою співвідношення

$$\frac{\sin Kr}{Kr} = \sum_l (2l+1) P_l(\cos \vartheta) [f_l(r)]^2$$

при одночасній заміні  $e^{2i\eta_l} - 1 \approx 2i\eta_l$  у (48.34). Цю заміну можна робити лише тоді, коли всі  $\eta_l$  одночасно є малими. Ми могли би тепер записати критерій застосування наближення Борна при всіх  $\vartheta$  так:

$$\frac{\pi m}{\hbar^2} \int_0^\infty V(r) [J_{l+1/2}(kr)]^2 d\tau \ll 1 \text{ для всіх } l.$$

Цей критерій є жорстким. У багатьох випадках точний вираз потребує для апроксимації врахування великої кількості членів, і наближений вираз для ефективного перерізу

$$\sigma(\vartheta) = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^\infty (2l+1) \eta_l P_l(\cos \vartheta) \right|^2 \quad (50.34)$$

може дати всі ці члени, крім декількох перших (в розумінні точності). Коли (50.34) не дуже помітно порушується при  $l=0$  і ряд містить велике число членів, то різниця буде малою. Більш високі наближення теорії Борна розглядалися в свій час<sup>1</sup>, але явні вирази не були одержані навіть для другого наближення. Чисельні оцінки, однак, показують, що наближені формулами можна користуватись в ряді випадків і тоді, коли заміна  $e^{2i\eta_l} - 1 \approx 2i\eta_l$  не є вже законною. Ідучи цим шляхом, легко одержати формулу, яка дає непогане наближення для великих значень фаз. Обчислюючи фази і переріз за (50.34) та вносячи поправку на відхилення  $e^{2i\eta_l} - 1$  від  $2i\eta_l$ , одержимо

$$\sigma(\vartheta) = \left| (\sigma_b(\vartheta))^{1/2} + \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^\infty (2l+1) \{ \exp(2i\eta_l) - 1 - 2i\eta_l \} P_l(\cos \vartheta) \right|^2$$

або для головного члена ( $l=0$ )

$$\sigma(\vartheta) = \left| (\sigma_b(\vartheta))^{1/2} + \frac{1}{2ik} (e^{2i\eta_0} - 1 - 2i\eta_0) \right|^2, \quad (50.35)$$

де  $\sigma_b$  диференціальний переріз в першому борнівському наближенні. Відхилення від формули Борна стає важливим, при малих значеннях  $\sigma_b(\vartheta)$ , тобто при великих кутах розсіяння.

Зауважимо на закінчення, що з формули (50.22) випливає, що коли  $V(r)$  прямує до нуля при зростанні  $r$  швидше ніж  $r^{-3}$ ,  $f(\vartheta)$  при зменшенні  $\vartheta$  до нуля зберігає скінченне значення, так само як і у випадку точної формули для  $f(\vartheta)$ . При зростанні  $K$  функція  $F(\vartheta)$  (див. (50.29)) прямує до нуля, завдяки чому можна твердити, що при великих швидкостях і великих кутах розсіяння  $f(\vartheta)$  прямує до виразу  $(Ze^2/2m\vartheta^2) \cdot \csc^2 \vartheta/2$ , так що розсіяння обумовлене в основному впливом ядра атома, як і слід було чекати.

<sup>1</sup> Chr. Møller, Zs. f. Phys., 66, 513 (1930), F. Distel, ibid., 74, 785 (1932). Див. Ф. М. Морс і Г. Фешбах, loc. cit., ч. II, гл. 9, § 3.

У граничному випадку малих швидкостей (при умові чинності борнівського наближення), ми можемо покласти у формулі (50.21)  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cong 1$  так, що (при  $U = U(r)$ )

$$\sigma(\vartheta) = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^2} \left| \int V(r) d\tau \right|^2 = \frac{4m^2}{\hbar^4} \left| \int_0^\infty V(r) r^2 dr \right|^2. \quad (50.36)$$

У згоді з попереднім розглядом розсіяння при малих швидкостях, ми одержуємо, що розсіяння є в цьому разі ізотропним і не залежить від швидкості.

Розсіяння на чисто кулонівському центрі в рамках прийнятого наближення вимагає, строго кажучи, особливого розгляду. В полі  $V = Ze^2/r$  не можна виділити скінченної області простору, зовні якої  $V$  було би значно меншим ніж в середині її. Умову застосовності наближення Борна можна одержати, коли у формулі (50.33) замість  $a$  покласти змінне  $r$  і підставити явний вираз  $V(r)$ . Одержимо

$$\frac{Ze^2}{\hbar v} \ll 1. \quad (50.37)$$

Таким чином, при великих енергіях частинок кулонівське поле можна розглядати як збурення. При великих швидкостях можна врахувати релятивістські ефекти. Це здійснюється шляхом застосування борнівського наближення до рівняння Дірака. При цьому незалежно від форми потенціалу  $V(r)$  одержується<sup>1</sup>

$$\sigma(\vartheta) = |f(\vartheta)|^2 \frac{1 - \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (50.38)$$

де  $f(\vartheta)$  визначається, як і раніше, формулою (50.21). Множник  $(1 - \frac{v^2}{c^2})^{-1}$  є відомим лорентцовим множником, а множник  $(1 - \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2})$  обумовлений спіном.

#### Квазікласичне наближення<sup>2</sup>

Для застосування квазікласичного наближення взагалі теорія вимагає, щоб потенціал  $V(r)$  та енергія  $E$  частинки, що розсіюється, були такими, щоб задовольнялися умови квазікласичності руху. Цих умов недосить, щоб розсіяння було квазікласичним.

Розглянемо точну формулу, виключаючи з розгляду кут розсіяння, рівний нулеві (див. (49.5)):

$$f(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \vartheta) e^{2i\eta_l}. \quad (50.39)$$

Оскільки квазікласичні функції характеризуються великими фазами, можна вважати, що переходу до квазікласичного наближення в теорії

<sup>1</sup> Див. Н. Мотт і Г. Мессі, loc. cit., гл. VII, § 3.  
<sup>2</sup> Див. Л. Ландау і Е. Лифшиц, Квантовая механика, § 111; також див. Н. Мотт і Г. Мессі, loc. cit., гл. VII, §§ 4, 5; Williams, Rev. Mod. Phys., 17, 217 (1945).

розсіяння відповідає перехід до великих фаз  $\eta_l$  у квантовій теорії. Значення суми (50.39) визначається головним чином членами з великими  $l$ , тому можна  $P_l$  заступити його асимптотичним виразом (див. (21.19)), записавши його так:

$$P_l(\cos \vartheta) \cong -\frac{i}{\sqrt{2\pi l \sin \vartheta}} \left[ e^{i(l+\frac{1}{2})\vartheta + l\frac{\pi}{4}} - e^{-i(l+\frac{1}{2})\vartheta - l\frac{\pi}{4}} \right].$$

Підстановка цього виразу у (50.39) дає

$$f(\vartheta) = \frac{1}{k} \sum_l \sqrt{\frac{l}{2\pi \sin \vartheta}} \left\{ e^{i[2\eta_l - (l+\frac{1}{2})\vartheta - \frac{\pi}{4}]} - e^{i[2\eta_l + (l+\frac{1}{2})\vartheta + \frac{\pi}{4}]} \right\}. \quad (50.40)$$

Експоненціальні члени у фігурних дужках є швидко осцилюючими функціями від  $l$ , у зв'язку з чим більшість членів у цій сумі взаємно компенсуються. Сума буде визначатися в основному значеннями  $l$ , близькими до того, яке відповідає екстремуму однієї з експонент, тобто близькими до кореня рівняння

$$\frac{d\eta_l}{dl} = \pm \frac{\vartheta}{2}. \quad (50.41)$$

В квазікласичному випадку  $\eta_l$  можна записати як границю, до якої прямує при  $r \rightarrow \infty$  різниця фази

$$\frac{\pi}{4} + \frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^{\infty} \sqrt{2m(E - V(r)) - \frac{\hbar^2(l+\frac{1}{2})^2}{r^2}} dr$$

квазікласичної хвильової функції в полі  $V(r)$  і фази хвильової функції вільного руху  $kr - \pi l/2$ . Таким чином,

$$\eta_l = \int_{r_0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V) - \frac{\hbar^2(l+\frac{1}{2})^2}{r^2}} - k \right\} dr + \frac{\pi}{2} \left( l + \frac{1}{2} \right) - kr_0. \quad (50.42)$$

Від цієї величини треба взяти похідну по  $l$  і підставити результат в (50.41). При диференціюванні треба мати на увазі, що границя інтегрування  $r_0$  залежить від  $l$  ( $r_0$ —корінь підкорінного виразу), але член  $k \frac{dr_0}{dl}$ , що з'являється завдяки цьому, компенсується похідною від  $-kr_0$ .

В результаті обчислень одержимо (50.41) у вигляді:

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{h(l+\frac{1}{2}) dr}{r^2 \sqrt{2m(E - V) - \frac{\hbar^2(l+\frac{1}{2})^2}{r^2}}} = \frac{\pi \pm \vartheta}{2}. \quad (50.43)$$

Оскільки  $h(l+\frac{1}{2})$  є момент кількості руху частинки, ми можемо за класичною механікою його записати як  $m\varrho v$ , де  $\varrho$  є прицільна віддаль, а  $v$ —швидкість частинки на безмежності. З цією заміною ми одержимо з (50.43) формулу класичної механіки, яка визначає кут розсіяння в залежності від прицільної віддалі  $\varrho$ <sup>1</sup>:

<sup>1</sup> Див. Л. Д. Ландау і Е. М. Лифшиц, Механика, § 18.

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{mv\rho dr}{r^2 \sqrt{2m(E-V) - \left(\frac{mv\rho}{r}\right)^2}} = \frac{\pi \pm \vartheta}{2}. \quad (50.44)$$

У полі притягання це рівняння має корінь (для  $\rho$ ), лише коли з правого боку перед  $\vartheta$  стоїть плюс, а у полі відштовхування — навпаки.

Умова класичного розсіяння на даний кут  $\vartheta$  полягає в тому, щоб  $l$ , при якому виконується (50.41), було великим і щоб  $\eta_l$  при цьому теж було великим. Ці умови можна пояснити так. Для того, щоб можна було говорити про класичне розсіяння на кут  $\vartheta$  при проходженні частинки на прицільній віддалі  $\rho$ , необхідно, щоб квантовомеханічні невизначеності відповідних величин були відносно малі  $(\Delta q/q) \ll 1$ ,  $(\Delta \vartheta/\vartheta) \ll 1$ .

За порядком величини  $\Delta \vartheta \sim \Delta p/\rho$ , де  $\Delta p$  — невизначеність поперечної складової імпульсу. Оскільки  $\Delta p \sim \frac{h}{\Delta \rho} \ll \frac{h}{\rho}$ , то  $\Delta \vartheta \gg h/\rho\rho$ , а тому напевно

$$\vartheta \gg \frac{h}{\rho mv}. \quad (50.45)$$

Звідси, якщо замість  $mv\rho$  покласти наближено  $hl$ , ми одержимо умову  $\vartheta l \gg 1$ , що відповідає  $\eta_l \gg 1$ , бо за (50.41)  $\eta_l \sim l\vartheta$ . Для малих кутів за класичною механікою можна твердити, що кут  $\vartheta$  рівний за порядком величини силі  $V'(q)$ , що діє на частинку на віддалі  $q$ , помноженій на «час зіткнення»  $q/v$  і поділеній на імпульс  $mv$ :

$$\vartheta \sim \frac{|V'(q)| q}{mv^2}.$$

Отже, для розсіяння на малі кути умова (51.45) переписеться

$$|V'(q)| q^2 \gg h v. \quad (50.46)$$

Звідси випливає, що коли  $V(r)$  спадає швидше, ніж  $1/r$  при зростанні  $r$ , то умова (50.46) порушується при досить великих  $q$ . Великі  $q$  відповідають малим  $\vartheta$ . Отже, розсіяння на досить малі кути не буде класичним. Коли ж поле спадає повільніше ніж  $1/r$ , то розсіяння на малі кути буде класичним. Чи буде класичним розсіяння на великі кути, залежить від поведінки поля на малих віддалях. Для кулонівського поля умова (50.46) має місце, коли  $(Ze^2/hv) \gg 1$ . Ця умова обернена до умови (50.37) для борнівського наближення. Умова застосування борнівського наближення полягає в малості  $\eta_l$  при всіх  $l$ , у зв'язку з чим обидва розглянуті наближені методи в певному сенсі доповнюють один одного. (У випадку чисто кулонівського поля, як ми знаємо, нерелятивістська квантовомеханічна теорія приводить до результатів, що завжди співпадають з класичними).

Підводячи підсумки, можна сказати, що класичне наближення, за винятком дуже малих кутів, є вірним тоді, коли для характеристики розсіяння необхідно задати велику кількість фаз, багато з яких є великими. Наближення Борна є узasadненим тоді, коли всі фази є малими; при великих  $\vartheta$  воно менш точне, ніж при малих. Якщо розсіяння характеризується невеликою кількістю фаз, причому деякі з них є великими, обидва розглянуті наближення стають непридатними і треба користуватись точним методом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Докладне розвинення теорії у застосуванні до конкретних проблем розсіяння електронів атомами у відповідних наближеннях та порівняння з дослідом подано у книзі Н. Мотт і Г. Мессі, Теорія атомних зіткнень, гл. IX, X.

У системі тотожних частинок за квантовою механікою, існує так звана обмінна взаємодія, що не має класичного аналога. Особливості квантової механіки систем тотожних частинок проявляються і в проблемі розсіяння.

При наявності одних лише сил взаємодії рух системи двох частинок, як відомо, розділяється на рух центра інерції і на рух одної частинки відносно другої. При перестановці двох тотожних частинок радіус-вектор центра інерції  $(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$  залишається незмінним, а відносні координати  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  змінюють знак. Координатна хвильова функція системи з двох тотожних частинок може бути симетричною або антисиметричною в залежності від характеру симетрії спінових функцій та типу статистики. У зв'язку з цим хвильова функція, що описує розсіяння, повинна бути відповідно симетризована чи антисиметризована. В сферичних координатах перестановка частинок, зв'язана з заміною  $\vec{r}$  на  $-\vec{r}$ , означає заміну координат  $r, \vartheta, \varphi$  на  $r, \pi - \vartheta, \varphi + \pi$ . Асимптотичну форму хвильової функції відповідної симетрії в системі центра інерції можна записати так:

$$\psi \sim (e^{ikz} \pm e^{-ikz}) + r^{-1} [f(\vartheta, \varphi) \pm f(\pi - \vartheta, \varphi + \pi)] e^{ikr}. \quad (50.47)$$

Для тотожних частинок не можна вказати, яка саме частинка розсіюється. В системі центра інерції ми маємо дві падаючі хвилі, спрямовані протилежно, а другий член (50.47) враховує розсіяння обох частинок. Відповідно диференціальний переріз, у припущенні, що він залежить лише від  $\vartheta$ , а не від  $\varphi$ , визначиться для симетричних координатних функцій так:

$$\sigma_s(\vartheta) = |f(\vartheta) + f(\pi - \vartheta)|^2, \quad (50.48)$$

а для антисиметричних:

$$\sigma_a(\vartheta) = |f(\vartheta) - f(\pi - \vartheta)|^2. \quad (50.49)$$

Коли б частинки можна було розрізнити, то імовірність розсіяння будь-якої з них в даний елемент тілесного кута  $d\omega$  дорівнювала б сумі імовірностей відхилення одної з них на кут  $\vartheta$ , а другої — на  $\pi - \vartheta$ , тобто ефективний переріз дорівнював би:

$$|f(\vartheta)|^2 + |f(\pi - \vartheta)|^2. \quad (50.50)$$

Квантовомеханічний принцип тотожності частинок приводить до появи обмінного «інтерференційного» члена

$$\pm 2\text{Re} [f(\vartheta)\bar{f}(\pi - \vartheta)]. \quad (50.51)$$

Ці міркування вірні, якщо взаємодія між частинками не залежить від спіну. Якщо частинки не перебувають в певних спінових станах, то треба виконати усереднення по всіх можливих станах, вважаючи їх рівноімовірними. Коли спін частинки  $s$ , то для кожної частинки є  $(2s + 1)$  спінових функцій, а для системи з двох частинок  $(2s + 1)^2$  незалежних спінових функцій, кожна з яких одержується як добуток індивідуальних спінових функцій. Замість цих функцій можна користуватись будь-якими їх  $(2s + 1)^2$  лінійними комбінаціями.

Ці нові функції будуть трьох типів (див. § 37):

$$I. \quad S_m(s_{z1}) S_m(s_{z2}), \quad -s \leq m \leq s,$$

де  $mh$  є власне значення оператора  $s_z$ , таких станів є  $(2s + 1)$ ; далі,

$$\text{II. } S_m(s_{z1}) S_{m'}(s_{z2}) + S_m(s_{z2}) S_{m'}(s_{z1}) \quad (m \neq m'),$$

таких станів є  $s(2s + 1)$ ; і нарешті,

$$\text{III. } S_m(s_{z1}) S_{m'}(s_{z2}) - S_m(s_{z2}) S_{m'}(s_{z1}) \quad (m \neq m'),$$

яких теж є  $s(2s + 1)$ . Перші два типи є симетричні, а третій — антисиметричний. Отже, із загального числа  $(2s + 1)^2$  спінових станів є  $(s + 1)(2s + 1)$  симетричних і  $s(2s + 1)$  антисиметричних.

Враховуючи, що при півцілому спіні частинок повна хвильова функція мусить бути антисиметричною, знаходимо, що імовірність системи з обох частинок описуватись симетричною координатною функцією дорівнює  $s(2s + 1)/(2s + 1)^2 = s/2s + 1$ , а описуватись антисиметричною координатною функцією:  $s + 1/2s + 1$ . Записуючи відповідно усереднений ефективний переріз, маємо

$$\sigma(\vartheta) = \frac{s}{2s+1} \sigma_s(\vartheta) + \frac{s+1}{2s+1} \sigma_a(\vartheta). \quad (50.52)$$

Підставляючи вирази для  $\sigma_s(\vartheta)$  і  $\sigma_a(\vartheta)$ , одержимо

$$\sigma(\vartheta) = |f(\vartheta)|^2 + |f(\pi - \vartheta)|^2 - \frac{1}{2s+1} 2 \operatorname{Re} [f(\vartheta) \bar{f}(\pi - \vartheta)].$$

Об'єднуючи цей результат з відповідним результатом для цілого спіну, маємо взагалі \*

$$\sigma(\vartheta) = |f(\vartheta)|^2 + |f(\pi - \vartheta)|^2 + \frac{(-1)^{2s}}{2s+1} 2 \operatorname{Re} [f(\vartheta) \bar{f}(\pi - \vartheta)]. \quad (50.53)$$

Як приклад візьмемо зіткнення двох електронів, що взаємодіють по закону Кулона ( $V = -e^2/r$ ). Підстановка виразу (49.50) у формулу (50.53) при  $s = 1/2$  після простих обчислень дає

$$\sigma(\vartheta) = \left( \frac{e^2}{mv^2} \right)^2 \left\{ \csc^4 \frac{\vartheta}{2} + \sec^4 \frac{\vartheta}{2} - \csc^2 \frac{\vartheta}{2} \sec^2 \frac{\vartheta}{2} \cos \left( \frac{e^2}{\hbar v} \ln \operatorname{tg}^2 \frac{\vartheta}{2} \right) \right\}. \quad (50.54)$$

Виписані нами формули для ефективних перерізів відносяться до системи центра інерції. Перехід до системи, у якій одна з частинок є нерухомою, робиться за правилом (48.7). У цій системі замість (50.54) ми будемо мати <sup>1</sup>:

$$\sigma(\vartheta_1) = \left( \frac{2e^2}{mv^2} \right)^2 \left\{ \csc^4 \vartheta_1 + \sec^4 \vartheta_1 - \csc^2 \vartheta_1 \sec^2 \vartheta_1 \cos \left( \frac{e^2}{\hbar v} \ln \operatorname{tg}^2 \vartheta_1 \right) \right\} \cos \vartheta_1 \quad (50.55)$$

(при цьому відповідний елемент тілесного кута береться в новій системі координат  $d\omega_1 = \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi$ ).

<sup>1</sup> При заміні  $\vartheta$  на  $2\vartheta_1$  елемент тілесного кута  $d\omega$  треба замінити на  $4 \cos \vartheta_1 d\omega$ , оскільки  $\sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 4 \cos \vartheta_1 \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi$ .

## Розділ XV

### ТЕОРІЯ АТОМНИХ ЗІТКНЕНЬ. НЕПРУЖНІ ЗІТКНЕННЯ

#### § 51. Загальна теорія атомних зіткнень. Непружні зіткнення при великих швидкостях

Розвинена у попередніх параграфах теорія пружних зіткнень в більшості випадків не є достатньою. При зіткненні, взагалі кажучи, має місце зміна внутрішнього стану частинок, що зіткнулись. Цю зміну треба розуміти в широкому смислі. Може мати місце не тільки обмін енергією між відносним поступальним рухом та внутрішнім рухом систем, що стикаються, але й обмін частинками, що входять до складу цих систем, і навіть зміна самого роду частинок, як це буває при ядерних реакціях.

Ми почнемо вивчення непружних зіткнень з простих випадків, коли має місце лише обмін енергії між поступальним і внутрішнім рухами. Відповідна теорія дає змогу розглядати такі явища, як збудження атомів і молекул електронним ударом, збудження коливних і обертових станів молекул при зіткненнях з іншими молекулами чи атомами, передача збудження від атома до атома, збудження атомних ядер при їх бомбардуванні іншими ядрами і т. д. Зіткнення особливого типу, при яких має місце обмін частинками, розглянемо окремо.

У зв'язку із складністю проблеми ми повинні у переважній більшості випадків користуватись наближеними методами. Коли відносна швидкість систем, що стикаються, є великою у порівнянні з швидкостями внутрішніх рухів, ми в борнівському наближенні легко одержимо результати. В інших випадках, за відсутністю загального методу, використовуються спеціальні наближення.

#### Теореми збереження<sup>1</sup>

Сформулюємо загальні теореми, дійсні незалежно від конкретних умов зіткнення. Розглянемо потік частинок, що падають на центр розсіяння. Припустимо, що зіткнення з центром можуть бути як пружними, так і непружними. Як і у § 48, запишемо падаючу хвилю як суму парціальних хвиль з моментами кількості руху  $\hbar[l(l+1)]^{1/2}$ . Радіальна функція, що описує падаючу парціальну хвилю  $l$ -го порядку, має таку асимптотичну форму на великих відстанях від центра

$$\psi \sim (kr)^{-1} i^l (2l+1) \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} \right), \quad k = \frac{mv}{\hbar}.$$

<sup>1</sup> N. Mott, Proc. Roy. Soc., A 133, 228 (1931).



Пружно розсіяна парціальна хвиля матиме відповідно асимптотичну форму

$$r^{-1} c_l e^{ikr},$$

а парціальний переріз для пружного зіткнення можна визначити так:

$$\sigma_l^{np} = \frac{4\pi}{2l+1} |c_l|^2. \quad (51.1)$$

Якщо має місце лише пружне розсіяння, то радіальний потік частинок, що володіють даним моментом кількості руху та вихідним значенням енергії, спрямований до силового центра, повинен дорівнювати нулеві. Коли можливі також непружні зіткнення, то радіальний потік частинок до центра буде дорівнювати потоку частинок, для яких зіткнення було непружним<sup>1</sup>.

На великій віддалі від центра цей потік буде описуватись виразом такого вигляду:

$$r^{-2} v \frac{2l+1}{4\pi} \sigma_l^{непр}. \quad (51.2)$$

Взагалі, радіальний потік частинок, що володіють первісним значенням енергії, на великих  $r$  можна обчислити за формулою\*

$$\frac{h}{2mi} \left( \psi \frac{\partial \psi}{\partial r} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial r} \right),$$

де

$$\psi \sim r^{-1} \left[ \frac{i^l}{k} (2l+1) \sin \left( kr - \frac{1}{2} l\pi \right) + c_l e^{ikr} \right].$$

Цей потік дорівнює

$$-\frac{h}{mr^2} \left[ -\frac{1}{2} i (2l+1) (\bar{c}_l - c_l) + k |c_l|^2 \right]. \quad (51.3)$$

Легко перевірити, що цей вираз обертається в нуль, коли

$$c_l = \frac{(2l+1)(e^{2i\eta_l} - 1)}{2ik}, \quad (51.4)$$

де  $\eta_l$  — деяка дійсна фаза. Якщо ця умова виконується, то за допомогою загальних формул (48.34) і (48.37) можна визначити переріз пружного розсіяння через дійсні фази  $\eta_l$ , навіть тоді, коли взаємодію частинки з силовим центром не можна описати за допомогою потенціальної функції  $V(r)$ .

Прирівнюючи (51.2) та (51.3) і враховуючи (51.1), одержуємо

$$\sigma_l^{повне} = \sigma_l^{непр} + \sigma_l^{np} = \frac{2\pi i}{k} (\bar{c}_l - c_l),$$

де  $\sigma_l^{повне}$  — парціальний переріз, який відповідає всім зіткненням, як пружним, так і непружним.

<sup>1</sup> У випадку пружного розсіяння асимптотична форма розв'язку

$$R_l \sim a_l \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l \right)$$

відповідала наявності збіжної і розбіжної хвилі з однаковими амплітудами, що відповідає рівному нулеві радіальному потоку. При непружному зіткненні амплітуда розбіжної хвилі повинна бути менше амплітуди збіжної.

Оскільки

$$|c_l|^2 \geq \left| \frac{\bar{c}_l - c_l}{2} \right|^2,$$

маємо

$$\sigma_l^{np} = \frac{4\pi}{2l+1} |c_l|^2 \geq \frac{(\sigma_l^{повне})^2}{\sigma_l^{max}},$$

де

$$\sigma_l^{max} = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1).$$

Враховуючи, що  $\sigma_l^{np}$  не може перевищувати  $\sigma_l^{повне}$ , ми одержуємо

$$\sigma_l^{повне} \leq \frac{4\pi}{k^2} (2l+1). \quad (51.5)$$

Далі,

$$\sigma_l^{непр} = \sigma_l^{повне} - \sigma_l^{np}$$

$$\sigma_l^{непр} \leq \sigma_l^{повне} - \frac{(\sigma_l^{повне})^2}{\sigma_l^{max}}.$$

Права частина цієї нерівності набирає максимального значення, коли

$$\sigma_l^{повне} = \frac{1}{2} \sigma_l^{max}.$$

Таким чином, маємо, що

$$\sigma_l^{непр} \leq \frac{\pi}{k^2} (2l+1). \quad (51.6)$$

У цьому разі знак рівності має місце, коли  $\sigma_l^{np}$  також дорівнює

$$\frac{\pi}{k^2} (2l+1).$$

Всі одержані співвідношення мають місце лише для парціальних перерізів. Для повних перерізів не існує загальних методів обчислення.

Коли область простору, в якій зосереджене розсіююче поле, мала у порівнянні з довжиною хвилі, то розсіюється лише парціальна хвиля нульового порядку і ми можемо записати оцінки:

$$\sigma_{повне} \leq \frac{4\pi}{k^2}, \quad \sigma_{непр} \leq \frac{\pi}{k^2}. \quad (51.7)$$

#### Зіткнення електронів з атомами водню

Розглянемо найпростіший випадок зіткнення електронів з атомами водню, на якому можна провести дослідження непружних зіткнень. Завдяки великій різниці мас, можна вважати, що при зіткненні електрона з атомом водню протон залишається нерухомим. Нехай електрони падають на атом водню, який перебуває в нормальному стані.

Припустимо, що інтенсивність пучка така, що за одиницю часу через одиницю площі поперечного перерізу проходить один електрон (маємо на увазі пучок незважених між собою електронів, як і в задачах про пружне розсіяння). Визначимо число електронів, що роз-

сіюються за одиницю часу на кут  $\vartheta$  всередині тілесного кута  $d\omega$  внаслідок збудження  $n$ -го стаціонарного стану атома. Відповідні диференціальний і повний перерізи будемо писати з індексом  $n$ , який вказуватиме на збуджений стан атома.

Повний переріз дорівнюватиме

$$\sigma^n = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sigma^n(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (51.8)$$

Рівняння Шредінгера для системи, яка складається з атома водню та падаючого електрона, має вигляд

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + E + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \Psi = 0. \quad (51.9)$$

Індекс 1 визначає падаючий електрон, індекс 2 — атомний електрон, а  $E$  дорівнює сумі енергії  $E_0$  атомного електрона в нормальному стані та кінетичної енергії  $\frac{mv^2}{2}$  падаючого електрона. Функція  $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  може бути представлена розкладом

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left( \sum_n + \int \right) F_n(\vec{r}_1) \psi_n(\vec{r}_2), \quad (51.10)$$

де  $\psi_n(\vec{r})$  — власні функції атома водню, які задовольняють рівняння:

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_n + \frac{e^2}{r} \right) \psi_n = 0. \quad (51.11)$$

Розклад записаний у формі, яка враховує як дискретний, так і непереривний спектри. Підстановка його у рівняння (51.9) дає

$$\left( \sum_n + \int \right) \psi_n(\vec{r}_2) \left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E - E_n \right) F_n(\vec{r}_1) = \left( \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_1} \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (51.12)$$

Множення обох частин цього рівняння на  $\bar{\psi}_n(\vec{r}_2)$  та інтегрування по координатах атомного електрона приводить до рівняння для функції  $F_n(\vec{r}_1)$ :

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E - E_n \right) F_n(\vec{r}_1) = \int \left( \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_1} \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \bar{\psi}_n(\vec{r}_2) d\tau_2. \quad (51.13)$$

При великих  $r_1$  права частина цього рівняння прямує до нуля і  $F_n$  задовольняє граничному рівнянню

$$\left[ \Delta + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_n) \right] F_n(\vec{r}) = 0, \quad (51.14)$$

тобто рівнянню для вільної частинки з енергією  $E - E_n$  (відповідна довжина хвилі  $\lambda_n = \frac{2\pi}{k_n}$ ,  $k_n^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_n)$ ). Ми будемо розглядати далі такі  $n$ , для яких  $E - E_n > 0$ , тобто умови, коли падаючий електрон має енергію, достатню для збудження  $n$ -го стану атома. За умовою задачі, електрон стикається з атомом, який перебуває у нормальному стані, отже,  $F_0(\vec{r})$  повинно бути сумою падаючої та пружнорозсіяної хвилі і мати таку асимптотичну форму:

$$F_0 \sim e^{ik_0 z} + r^{-1} e^{ik_0 r} f_0(\vartheta, \varphi). \quad (51.15)$$

У цей час функції  $F_n$  повинні описувати лише розсіяні хвилі і мати асимптотичну форму

$$F_n \sim r^{-1} e^{ik_n r} f_n(\vartheta, \varphi). \quad (51.16)$$

Звідси випливає, що  $r^{-2} |f_n(\vartheta, \varphi)|^2$  визначає число електронів в одиниці об'єму на віддалі  $r$  від атома, які брали участь у збудженні  $n$ -го стану цього атома. Число таких електронів, що проходять через одиницю площі поперечного перерізу за 1 сек., пропорційне до  $k_n r^{-2} |f_n|^2$ , а у падаючому пучку воно пропорційне до  $k_0$ . Отже, маємо

$$\sigma^n(\vartheta) d\omega = \frac{k_n}{k_0} |f_n(\vartheta, \varphi)|^2 d\omega. \quad (51.17)$$

Не маючи змоги знайти асимптотичну форму  $F_n(\vec{r})$  точно, ми можемо при великих швидкостях зіткнення використати борнівське наближення. В цьому разі за нульове наближення обираємо функцію

$$\Psi = \exp(i\vec{k}_0 \vec{n}_0 \vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) \quad (51.18)$$

і, підставляючи її у праву частину рівняння (51.13), одержуємо

$$(\Delta + k_n^2) F_n(\vec{r}_1) = \frac{2m}{\hbar^2} \int \left( \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_1} \right) \exp(i\vec{k}_0 \vec{n}_0 \vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) \bar{\psi}_n(\vec{r}_2) d\tau_2.$$

Розв'язок такого рівняння ми можемо зразу записати на підставі результатів § 49:

$$F_n(\vec{r}) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \iint \frac{\exp(i\vec{k}_n \vec{r} - \vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \exp(i\vec{k}_0 \vec{n}_0 \vec{r}_1) \left( \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_0(\vec{r}_2) \bar{\psi}_n(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (51.19)$$

причому відповідна асимптотична форма буде такою:

$$F_n(\vec{r}) \sim \frac{m}{2\pi\hbar^2} r^{-1} e^{ik_n r} \int \int \exp[i(\vec{k}_0 \vec{n}_0 - \vec{k}_n \vec{n}) \vec{r}_1] \left( \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_0(\vec{r}_2) \bar{\psi}_n(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (51.20)$$

де  $\vec{n}$  — одиничний вектор у напрямку  $\vec{r}$ . На підставі цього знаходимо остаточно

$$\sigma^n(\vartheta) = \frac{k_n}{k_0} \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \iint \exp[i(\vec{k}_0 \vec{n}_0 - \vec{k}_n \vec{n}) \vec{r}_1] \left( \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \times \right. \\ \left. \times \psi_0(\vec{r}_2) \bar{\psi}_n(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right|^2. \quad (51.21)$$

#### Загальний випадок зіткнення двох систем

Одержані результати легко узагальнюються на випадки зіткнення між двома атомами, іонами або молекулами. Рух всієї системи розкладається на рух центра ваги всієї системи, відносний рух центрів ваги кожного з тіл і рух окремих частинок, що входять до складу кожного з тіл, відносно центра ваги відповідно тіла. Рух центра ваги системи нас не цікавить і його можна відділити. Тоді для незбуреного відносного руху матимемо рівняння

$$\left( \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + \frac{\mu v^2}{2} \right) F(\vec{r}) = 0, \quad (51.22)$$

де  $\vec{r}$  — відносні координати, а  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  приведена маса системи двох тіл (наприклад, атомів) з масами  $m_1$  та  $m_2$ . Внутрішні рухи кожного з двох атомів описуються рівняннями

$$\begin{aligned} (H_a(\vec{r}_a) - E_a) u(\vec{r}_a) &= 0 \\ (H_b(\vec{r}_b) - E_b) v(\vec{r}_b) &= 0, \end{aligned} \quad (51.23)$$

де  $H_a$  та  $H_b$  — оператори Гамільтона для незбурених атомів.

Відповідно, ми матимемо дві сукупності власних функцій та власних значень:  $u_n(\vec{r}_a)$ ,  $E_a^n$  та  $v_m(\vec{r}_b)$ ,  $E_b^m$ . Для зручності хвильову функцію системи невзаємодіючих атомів і, відповідно, суму енергій  $E_a^n$  та  $E_b^m$  будемо писати лише з одним індексом  $n$ , тобто  $\psi_n(\vec{r}_a, \vec{r}_b) = u_n(\vec{r}_a) v_m(\vec{r}_b)$ ,  $E_n = E_a^n + E_b^m$ . Функція  $\psi$  задовольняє рівняння

$$[H_a(\vec{r}_a) + H_b(\vec{r}_b) - E_a - E_b] \psi = 0. \quad (51.24)$$

Повне рівняння Шредінгера, подібно до (51.9), запишеться у формі

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r - H_a(\vec{r}_a) - H_b(\vec{r}_b) + \frac{\mu v^2}{2} + E_0 - V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) \right] \Psi = 0, \quad (51.25)$$

де  $V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b)$  описує взаємодію двох атомів.

У межах застосовності першого наближення Борна ми одержимо для диференціального перерізу, що відповідає переходу системи в цілому з  $n$ -го стану до  $m$ -го:

$$\sigma^{n,m}(\vartheta) = \frac{\mu^2 k_m}{4\pi^2 \hbar^4 k_n} \left| \int V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) \exp[i(k_n \vec{n}_0 - k_m \vec{n}) \cdot \vec{r}] \bar{\psi}_m \psi_n d\tau_a d\tau_b d\tau \right|^2, \quad (51.26)$$

де

$$k_n = \mu v / \hbar, \quad k_m^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \frac{\mu v^2}{2} + E_n - E_m \right).$$

Одержаний переріз поданий у системі центра інерції.

#### Зіткнення з перерозподілом частинок

Як приклад процесів, зв'язаних з перерозподілом частинок, розглянемо знов зіткнення електрона з атомом водню. На відміну від попереднього розгляду, поставимо зараз питання про імовірність того, що налітаючий електрон буде зв'язаний у  $n$ -му стані атома, а атомний електрон випромінюється. Такий процес можна назвати обміном електронами. Будемо для простоти вважати, що спіни електронів антипаралельні так, що ми можемо розрізняти електрони. При розгляді звичайного розсіяння електронів хвильову функцію системи ми записували у вигляді

$$\Psi = \left( \sum_n + \int \right) F_n(\vec{r}_1) \psi_n(\vec{r}_2), \quad (51.27)$$

де  $F_0$  описувало сукупність падаючої і пружно розсіяної хвилі, а  $F_n$  розсіяні хвилі, при умові, що енергія збудження  $n$ -го стану атома менша за енергію падаючого електрона. Якщо ця умова не виконується,  $F_n$  експоненціально спадає. Значення  $n$ , які відповідають непереривно-

му спектру, відповідають саме захопленню падаючого електрона та випромінюванню атомного електрона. Для обчислення імовірності цього процесу запишемо функцію (51.27) у формі

$$\Psi = \left( \sum_n + \int \right) G_n(\vec{r}_2) \psi_n(\vec{r}_1). \quad (51.28)$$

Припустимо, що  $G_n$  має асимптотичну форму

$$G_n \sim r^{-1} e^{ik_n r} g_n(\vartheta, \varphi). \quad (51.29)$$

Тоді імовірність захоплення падаючого електрона в стан  $n$  і висилання атомного електрона в середині тілесного кута  $d\omega$  дорівнює

$$\frac{k_n}{k_0} |g_n(\vartheta, \varphi)|^2 d\omega. \quad (51.30)$$

Для обчислення  $g_n(\vartheta, \varphi)$  розглянемо рівняння Шредінгера

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + E + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right] \Psi = 0. \quad (51.31)$$

Як підстановка (51.10) привела до (51.13), так зараз підстановка (51.28) приводить до рівняння

$$(\Delta + k_n^2) G_n(\vec{r}_2) = \frac{2m}{\hbar^2} \int \left( \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_2} \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \bar{\psi}_n(\vec{r}_1) d\tau_1. \quad (51.32)$$

При побудові наближених розв'язків цього рівняння шляхом певного вибору функції  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  треба, взагалі кажучи, керуватись тим, що вона повинна задовольняти умовам ортогональності такого вигляду<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} \int [\Psi - F_n(\vec{r}_1) \psi_n(\vec{r}_2)] \bar{\psi}_n(\vec{r}_2) d\tau_2 &= 0 \\ \int [\Psi - G_n(\vec{r}_2) \psi_n(\vec{r}_1)] \bar{\psi}_n(\vec{r}_1) d\tau_1 &= 0. \end{aligned} \quad (51.33)$$

У межах борнівського наближення ми можемо для  $\Psi$ , як і раніше, покласти

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp(ik_0 \vec{n}_0 \cdot \vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) \quad (51.34)$$

та одержати відомим нам шляхом

$$g_n(\vartheta, \varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \left( \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_2} \right) \bar{\psi}_n(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) \exp[i(k_0 \vec{n}_0 \cdot \vec{r}_1 - k_n \vec{n} \cdot \vec{r}_2)] d\tau_1 d\tau_2, \quad (51.35)$$

де  $\vec{n}$  — одиничний вектор у напрямку  $(\vartheta, \varphi)$ .

Функція (51.34) не задовольняє умовам ортогональності (51.33), але при великих швидкостях зіткнення помилка, зв'язана з цією обставиною, є малою. Викладені результати можна узагальнити на випадок довільних зіткнень з перерозподілом частинок.

Нехай нас цікавить імовірність того, що при зіткненні двох систем  $A$  та  $B$ , які перебувають відповідно у станах  $n$  та  $m$ , відбувається перерозподіл частинок і утворюються системи  $C$  і  $D$ , що перебувають відповідно у станах  $s$  і  $t$ .

За методом, застосованим нами до найпростішого випадку зіткнень електронів з атомами водню, треба записати рівняння Шредінгера у

<sup>1</sup> (51.33) одержується з рівнянь (51.10) і (51.27) множенням на відповідну атомну функцію та інтегруванням по простору.

вигляді, придатному для опису стану систем  $C$  і  $D$  (кінцеві системи). У згоді з цим, ми запровадимо координати, які відносяться до кінцевих, а не початкових систем: відносні координати  $\vec{q}$  центрів ваги систем  $C$  і  $D$  та внутрішні координати  $\vec{r}_c, \vec{r}_d$  цих систем.

Рівняння (51.25) буде мати вигляд

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu'} \Delta_p + H_c(\vec{r}_c) + H_d(\vec{r}_d) + V(\vec{r}_c, \vec{r}_d, \vec{\rho}), -E \right] \Psi = 0, \quad (51.36)$$

де  $\mu' = m_c m_d / (m_c + m_d)$ .

Як і раніше, два стаціонарні стани систем  $C$  і  $D$  будемо визначати одним індексом  $s$ :  $\varphi_s(\vec{r}_c, \vec{r}_d), E_s$ , де

$$\varphi_s(\vec{r}_c, \vec{r}_d) = u_p(\vec{r}_c) v_q(\vec{r}_d), E_s = E_c^p + E_d^q. \quad (51.37)$$

Тепер шукає загалом можна легко здобути, якщо у попередніх результатах замінити  $m$  на  $\mu'$ ,  $\psi_0(\vec{r}_2)$  на  $\psi_0(\vec{r}_a, \vec{r}_b)$ ,  $\psi_s(\vec{r}_1)$  на  $\varphi_s(\vec{r}_c, \vec{r}_d)$  і, нарешті,  $e^2 \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right)$  на  $-V(\vec{r}_c, \vec{r}_d, \vec{\rho})$ . В межах наближення Борна ми одержуємо (у відносних координатах  $\vec{q}$ )

$$\sigma^s(\vartheta, \varphi) d\omega = \frac{v_s}{v} \left| \vec{g}_s(\vartheta, \varphi) \right|^2 d\omega = \frac{\mu'^2 v_s}{4\pi^2 \hbar^4 v} \left| \int V(\vec{r}_c, \vec{r}_d, \vec{\rho}) \exp[i(k\vec{n}_0 \vec{r} - k'_s \vec{n} \cdot \vec{\rho})] \times \right. \\ \left. \times \varphi_0(\vec{r}_a, \vec{r}_b) \overline{\varphi_s(\vec{r}_c, \vec{r}_d)} d\tau_a d\tau_b d\vec{\rho} \right|^2 d\omega, \quad (51.38)$$

де  $v$  і  $v_s$  вихідне і кінцеве значення відносної швидкості.

Як приклад, можна подати захоплення атомних електронів  $\alpha$ -частинками. У цьому разі  $\vec{r}$  означає віддаль між центрами ваги атома та  $\alpha$ -частинки, а  $\vec{q}$  — між центром ваги іонізованого атома і центром ваги іона гелію, що утворюється внаслідок захоплення електрона. Внутрішніми координатами у вихідному стані є координати електрона відносно центра ваги атома, а у кінцевому стані координати того самого електрона відносно центра ваги іона гелію.

#### Непружні зіткнення швидких електронів з атомами

При непружних зіткненнях швидких електронів ( $v \gg e^2/\hbar$ ) з атомами на основі першого наближення теорії Борна можуть бути розраховані різноманітні важливі процеси: імовірність іонізації внутрішніх рівнів атома, гальмівна здатність речовини тощо. Точність результатів при цьому є достатньою для аналізу експеримента. Ми додамо зараз кілька зауважень у зв'язку з цими питаннями.

Розглянемо зіткнення електрона з атомом, внаслідок якого атом переходить з  $m$ -го стану до  $n$ -го:

$$E_n - E_m = \frac{1}{2} m (v^2 - v_{mn}^2),$$

якщо  $v$  і  $v_{mn}$  — початкова і кінцева швидкості електрона. Диференціальний переріз зіткнення дорівнює

$$\sigma^{mn}(\vartheta) = \frac{m^2 k_{mn}}{4\pi^2 \hbar^4 k} \left| \int V(\vec{r}, \vec{R}) \exp[i(k_{mn} \vec{n}_1 - k \vec{n}_0) \cdot \vec{R}] \overline{\varphi_n(\vec{r})} \varphi_m(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{R} \right|^2, \quad (51.39)$$

де  $\hbar k \vec{n}_0$  і  $\hbar k_{mn} \vec{n}_1$  — початкове і кінцеве значення імпульсу електрона, який стикається з атомом, а  $\varphi_m$  та  $\varphi_n$  — хвильові функції початкового і кінцевого станів атома. Під  $V$  треба розуміти енергію кулонівської взаємодії падаючого електрона з електроном атома  $e^2/|\vec{r} - \vec{R}|$ , або суму  $e^2 \sum_{s=1}^Z 1/|\vec{r}_s - \vec{R}|$ , якщо атом має кілька електронів. Енергію

взаємодії падаючого електрона з ядром не треба враховувати, бо відповідний член обертається в нуль внаслідок ортогональності атомних функцій.

Імовірність переходу між станами різної системи термів, наприклад, імовірність синглетно-триплетного переходу для гелію, за формулою (51.39), дорівнює нулю, бо потенціальна енергія  $V$  симетрична по відношенню до координат атомних електронів у той час, коли функції  $\varphi_n$  та  $\varphi_m$  мають різні властивості симетрії. Цей висновок узгоджується з досвідом для швидких електронів, але не відповідає йому у випадку повільних зіткнень. В останньому випадку теорія повинна враховувати електронний обмін<sup>1</sup>. Якщо відбувається іонізація атома, то  $n$ -й стан (кінцевий) належить до неперервного спектра. Коли характеризувати рівень неперервного спектра величиною  $\lambda: E_\lambda = \hbar^2 \lambda^2 / 2m$  і взяти до уваги правила нормування на  $\delta$ -функцію для  $\psi_\lambda$ , ми одержимо для диференціального перерізу, який відповідає збудженню групи рівнів, що лежать в інтервалі  $\lambda, \lambda + d\lambda$ ,

$$\sigma^{m\lambda}(\vartheta) d\lambda = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^4} \frac{k_{m\lambda}}{k} \left| \int V \exp[i(k_{m\lambda} \vec{n}_1 - k \vec{n}_0) \cdot \vec{R}] \overline{\psi_\lambda} \psi_m d\vec{r} d\vec{R} \right|^2 d\lambda. \quad (51.40)$$

При розрахунках буває зручним оперувати імпульсами як змінними. Вектор  $\hbar(k_{mn} \vec{n}_1 - k \vec{n}_0)$  (розглядаємо для простоти дискретні стани) характеризує зміну імпульсу падаючого електрона. Оберемо його за полярну вісь сферичної системи координат, тоді

$$\exp[i(k_{mn} \vec{n}_1 - k \vec{n}_0) \cdot \vec{R}] = e^{iKX}, \quad (51.41)$$

де

$$K = |k_{mn} \vec{n}_1 - k \vec{n}_0| = (k_{mn}^2 + k^2 - 2kk_{mn} \cos \vartheta)^{1/2}. \quad (51.42)$$

Оскільки  $K dK = k k_{mn} \sin \vartheta d\vartheta$ , ми одержуємо для перерізу, відповідного до зміни величини імпульсу в інтервалі  $K, K + dK$ ,

$$\sigma^{mn}(K) dK = \frac{m^2}{2\pi \hbar^4} \frac{K dK}{k^2} \left| \int V e^{iKX} \overline{\varphi_m} \varphi_n d\vec{r} d\vec{R} \right|^2. \quad (51.43)$$

Якщо атом має кілька електронів (1, 2, ..., Z), то

$$\int V e^{iKX} d\vec{R} = e^2 \sum_{s=1}^Z \int \frac{e^{iKX}}{|\vec{R} - \vec{r}_s|} d\vec{R}. \quad (51.44)$$

Використовуючи формулу (див. 50.27)

$$\int \frac{\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \frac{4\pi}{K^2} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}},$$

<sup>1</sup> Див. Н. Мотт і Г. Мессі, loc. cit., гл. XI, § 5.

одержимо

$$\int V e^{iKX} d\vec{R} = \frac{4\pi e^2}{K^2} \sum_{s=1}^Z e^{iKx_s}. \quad (51.45)$$

Підстановка цього виразу у (51.43) дає, остаточно,

$$\sigma^{mn}(K) dK = \frac{8\pi m^2 e^4}{k^2 h^4} \frac{dK}{K^3} |\varepsilon_{mn}(K)|^2, \quad (51.46)$$

де

$$\varepsilon_{mn}(K) = \sum_{s=1}^Z \int e^{iKx_s} \bar{\psi}_n \psi_m d\vec{r}. \quad (51.47)$$

Повний ефективний переріз, відповідний до переходу  $m \rightarrow n$ , знаходиться інтегруванням (51.46) в межах від  $K_{\min}$  до  $K_{\max}$ , де, як легко показати,

$$K_{\max} = k + k_{mn} \text{ і } K_{\min} = k - k_{mn}, \text{ при } k^2 = k_{mn}^2 + \frac{2m(E_n - E_m)}{h^2}. \quad (51.48)$$

У випадку швидких зіткнень

$$k_{mn} \approx k - \frac{m(E_n - E_m)}{kh^2} \quad (51.49)$$

і, таким чином,

$$\left. \begin{aligned} K_{\max} &\approx 2k \\ K_{\min} &\approx \frac{m(E_n - E_m)}{h^2 k} = \frac{E_n - E_m}{hv} \end{aligned} \right\} \quad (51.50)$$

Загальну формулу (51.45) можна проаналізувати для ряду частинних випадків. Будемо вважати, що початковий рівень атома  $m$  є нормальним, і покладемо  $m=0$ . Ми побачимо, що основну роль відіграють зіткнення, які відповідають розсіянню на малі кути  $\vartheta \ll 1$  з малою передачею енергії у порівнянні з енергією падаючого електрона. З формул (51.42) і (51.49) при цих умовах ми одержимо

$$K = \sqrt{\left(\frac{E_n - E_0}{hv}\right)^2 + (k\vartheta)^2}. \quad (51.51)$$

Для малих  $K(Ka_0 \ll 1)$ , де  $a_0$  — величина порядку атомних розмірів, що відповідає малим кутам  $\vartheta \ll \frac{1}{ka_0} \sim \frac{v_0}{v}$  і невеликим енергіям збудження атома  $K_{\min} a_0 \ll 1$ , тобто  $E_n - E_0 \ll h v/a_0 \sim v v_0$ , де  $v_0$  — величина порядку швидкості атомних електронів, експоненту у формулі (51.47) можна розкласти в ряд

$$e^{iKx_s} = 1 + iKx_s + \dots \quad (51.52)$$

Підстановка цього розкладу в загальну формулу дає

$$\sigma^{on}(K) dK = \frac{8\pi m^2 e^4}{k^2 h^4} \frac{dK}{K} \left| \left( \sum_{s=1}^Z x_s \right)_{on} \right|^2 = \frac{8\pi m^2 e^4}{k^2 h^4} \frac{dK}{K} \left| (D_x)_{on} \right|^2, \quad (51.53)$$

якщо ми зберігаємо лише перші два члени розкладу (члени з 1 дають нуль через ортогональність атомних функцій; тут  $D_x = \sum_{s=1}^Z e x_s$  —  $x$ -ком-

понентною дипольного моменту атома). Таким чином, при малих  $K$  ефективний переріз визначається матричним елементом дипольного моменту для відповідного переходу. Якщо, в силу правил відбору, відповідний перехід є забороненим, то розклад експоненти в ряд треба продовжувати, враховуючи дальші члени. Так, у випадку забороненого дипольного переходу матимемо

$$\sigma^{on}(K) dK = \frac{2\pi m^2 e^4}{k^2 h^4} K dK \left| \left( \sum_{s=1}^Z x_s^2 \right)_{on} \right|^2. \quad (51.54)$$

У протилежному граничному випадку великих  $K(Ka_0 \gg 1)$  атом одержує імпульс, великий порівняно до первісного імпульсу. В цьому випадку можна розглядати атомні електрони як вільні, а зіткнення як пружне зіткнення падаючого електрона з нерухомими атомними електронами. Цей висновок впливає не тільки з фізичних міркувань, але й з формули (51.47). Дійсно, при великих  $K$  множник  $e^{iKx_s}$  сильно осцилює і інтеграл є близьким до нуля, якщо  $\psi_n$  не містить такого ж множника. Функція  $\psi_n$ , що містить множник  $e^{iKx_s}$ , відповідає іонізованому атому з електроном, який вилетів з нього з імпульсом  $h\vec{K}$  і який визначається законом збереження імпульсу.

При такому розгляді нам треба врахувати тотожність частинок, бо внаслідок зіткнення імпульс вторинного електрона стає приблизно рівним імпульсу падаючого. Використовуючи формулу (50.55), у якій, в зв'язку з тим, що ми розглядаємо швидкі електрони, покладемо  $\cos\left(\frac{e^2}{hv} \ln \operatorname{tg}^2 \vartheta\right) \approx 1$ , одержимо

$$s = Z \left(\frac{2e^2}{mv^2}\right)^2 (\csc^4 \vartheta + \sec^4 \vartheta - \csc^2 \vartheta \sec^2 \vartheta) \cos \vartheta, \quad (51.55)$$

де ми ввели множник  $Z$ , рівний кількості електронів в атомі<sup>1</sup>.

#### Кутовий розподіл

Для знаходження кутового розподілу непружно розсіяних електронів нам треба знайти ефективний переріз розсіяння в даний елемент тілесного кута, незалежно від того, у який саме стан переходить атом. Такий переріз одержиться, коли ми у (51.46) проведемо підсумовування по всіх  $n$ , крім  $n=0$  (маємо на увазі, що вихідний стан  $m$  є основним  $m=0$ , а сума по  $n$  береться по всіх вищих станах як дискретного, так і непереривного спектри):

$$\sigma_{непр} = \sum_{n \neq 0} \sigma^{on}(K) = \frac{8\pi m^2 e^4}{k^2 h^4} \sum_{n \neq 0} |\varepsilon_{on}(K)|^2 / K^3 = 8\pi \left(\frac{e^2}{hv}\right)^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\varepsilon_{on}|^2}{K^3}. \quad (51.56)$$

<sup>1</sup> У цій формулі можна виразити кут розсіяння через енергію, якої набувають електрони після зіткнення. При зіткненні частинки з енергією  $E = mv^2/2$  з нерухомою частинкою рівної маси ми одержуємо для енергії частинок після зіткнення  $E_1 = E \sin^2 \vartheta$ ,  $E_2 = E - E_1 = E \cos^2 \vartheta$ . Коли одна з цих енергій є малою у порівнянні з другою, то обмінний ефект стає несуттєвим і з (51.55) одержується формула Резерфорда.

Якщо не розглядати великих та дуже малих кутів, то можна вважати, що  $K$  не залежить від величини енергії, яка передається, тобто від  $n$ . Враховуючи цю обставину, маємо

$$\sigma_{непр} = \frac{8\pi}{K} \left( \frac{e^2}{\hbar\nu} \right)^2 \sum_{n \neq 0} |\varepsilon_{on}|^2 = \frac{8\pi}{K^3} \left( \frac{e^2}{\hbar\nu} \right)^2 \sum_{n \neq 0} \left| \left( \sum_{s=1}^Z e^{iKx_s} \right)_{on} \right|^2. \quad (51.57)$$

Оскільки, за правилом добутку матриць,

$$\sum_{n=0}^{\infty} |\varepsilon_{on}|^2 = \sum_n \varepsilon_{on} (\bar{\varepsilon})_{no} = (\bar{\varepsilon}\varepsilon)_{00},$$

ми можемо записати

$$\sum_{n \neq 0} |\varepsilon_{on}|^2 = \sum_n |\varepsilon_{on}|^2 - |\varepsilon_{00}|^2 = (\bar{\varepsilon}\varepsilon)_{00} - |\varepsilon_{00}|^2.$$

За означенням,

$$(\varepsilon)_{00} = \left( \sum_{s=1}^Z e^{iKx_s} \right)_{00} = \int \left( \sum_{s=1}^Z e^{iKx_s} \right) \bar{\psi}_0 \psi_0 d\tau = F(K),$$

де  $F(K)$  — атомний фактор атома в нормальному стані, крім того,

$$|\varepsilon^2|^2 = Z + \sum_{s \neq t} e^{iK(x_s - x_t)}.$$

Підстановка цих виразів приводить нас до результату:

$$\sigma_{непр}(K) = \frac{8\pi}{K^3} \left( \frac{e^2}{\hbar\nu} \right)^2 \left\{ Z - F^2(K) + \left( \sum_{s \neq t} e^{iK(x_s - x_t)} \right)_{00} \right\}. \quad (51.58)$$

Маючи на увазі, що

$$\sigma_{непр}(K) dK = \sigma_{непр}(\vartheta) d\omega$$

і що в нашому наближенні

$$K dK = k k_n \sin \vartheta d\vartheta = \frac{k k_n}{2\pi} d\omega \approx \frac{k^2}{2\pi} d\omega, \quad a \quad K \approx k\vartheta, \quad (51.59)$$

ми можемо (51.58) переписати так:

$$\sigma_{непр}(\vartheta) = \left( \frac{2e^2}{m\nu^2} \right)^2 \left\{ Z - F^2(K) + \left( \sum_{s \neq t} e^{iK(x_s - x_t)} \right)_{00} \right\} \frac{1}{\vartheta^4}. \quad (51.60)$$

<sup>1</sup> З формули (51.51) видно, що коли  $E_n - E_0$  порядку енергії атомних електронів, то при не дуже малих кутах першим членом можна нехтувати. Стани з великим  $E_n - E_0$  відіграють невелику роль у сумі, бо для переходів з великою передачею енергії ефективний переріз малий і, з другого боку, при високих  $n$  залежність від  $n$  стає непомітною. Це видно з формули для квазівільних рівнів

$$E_0 - E_n = -\frac{e^2}{2a_H} \left( 1 - \frac{1}{n^2} \right)$$

(у всьому діапазоні зміни  $n$  різниця  $E_0 - E_n$  змінюється лише від

$$-\frac{3}{4} \frac{e^2}{2a_H} \text{ до } -\frac{e^2}{2a_H}.$$

Ми вважаємо  $\vartheta \ll 1$ , щоб не треба було враховувати обмінні ефекти.

### Повні перерізи

Інтегрування диференціального перерізу по  $K$ , або, відповідно, по кутах, дає повний ефективний переріз зіткнення зі збудженням даного стану.

Повний переріз, що відповідає збудженню  $n$ -го квантового стану дискретного спектра атома, який перебував до зіткнення у нормальному стані, дорівнює:

$$\sigma^n = \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} \sigma^{on}(K) dK, \quad (51.61)$$

де межі інтегрування визначаються формулами (51.50).

Припустимо, що матричний елемент дипольного моменту атома для даного переходу відмінний від нуля. Тоді при малих  $K$  ми бачимо з формули (51.53), що інтеграл по  $dK$  логарифмічно розбігається із зменшенням  $K$ . При великих  $K$  ефективний переріз, при заданому  $E_n - E_0$ , експоненціально спадає у зв'язку з наявністю сильно осцилюючого члена, як згадувалося раніше. Таким чином, основний вклад в інтеграл дадуть невеликі  $K$ , так що верхню межу можна замінити значенням  $K = K_0 = 2m |E_0| / \hbar^2$ . Виконуючи інтегрування при умові, що  $|E_n| \ll \ll |E_0|$  та використовуючи вираз для  $K_{\min}$  (51.50), одержимо

$$\sigma^n = \frac{4\pi m^2 e^4}{k^2 \hbar^4} |x_{on}|^2 \ln \frac{2m\nu^2}{E_n - E_0} = 4\pi \left( \frac{e}{\hbar\nu} \right)^2 |(D_x)_{on}|^2 \ln \frac{2m\nu^2}{E_n - E_0}. \quad (51.62)$$

Якщо дипольний перехід є забороненим і основним є квадрупольний член, то

$$\sigma^n = \frac{2\pi m^2 e^4}{k^2 \hbar^6} |(x^2)_{on}|^2 |E_0| = 2\pi m \left( \frac{e^2}{\nu \hbar^2} \right)^2 |(x^2)_{on}|^2 |E_0|, \quad (51.63)$$

так що  $\sigma^n \sim 1/\nu^2$ .

Оскільки для пружних зіткнень при великих швидкостях переріз спадає, як  $\nu^{-2}$ , то з формули (51.62) випливає, що з ростом швидкості роль непружних зіткнень збільшується.

Для первинної іонізації ми повинні виходити з диференціального перерізу для збудження рівнів непереривного спектра, тоді повний переріз для іонізації дорівнюватиме

$$\sigma_i^0 = \int_0^{\lambda_{\max}} \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} \sigma^{0\lambda}(K) dK d\lambda, \quad (51.64)$$

де

$$\lambda_{\max}^2 = k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} |E_0|. \quad (51.65)$$

Чисельне інтегрування дає змогу побудувати відповідні криві, подані на рис. 43, де  $A$  — теоретична крива для іонізації у водні (припускається, що молекула водню поводить себе як два атоми водню),  $B$  — експериментальна крива.

При великих швидкостях ( $> 10^3$  ев, але таких, що релятивістські ефекти ще не мають значення) можна одержати наближені аналітичні

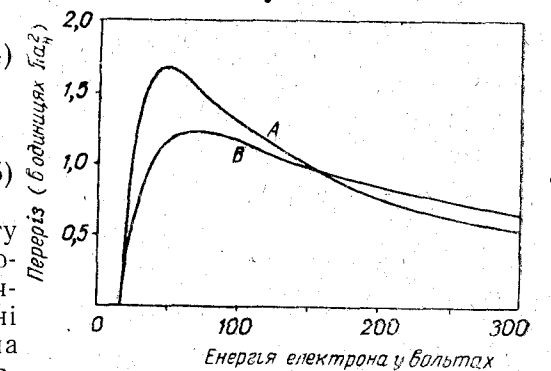


Рис. 43.

формули. Для водню обрахунки проводяться до кінця і одержуються<sup>1</sup>

$$\sigma_0^i = 0,285 \frac{2\pi e^4}{|E_0| m v^2} \ln \left( \frac{2m v^2}{0,048 |E_0|} \right). \quad (51.66)$$

#### Гальмівна здатність речовини<sup>2</sup>

Втрата енергії частинкою, яка проходить через газ з об'ємною густиною атомів  $\nu$ , на одиниці довжини шляху визначається виразом

$$-\frac{dT}{dx} = \nu \sum_n \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} (E_0 - E_n) \sigma^{0n}(K) dK. \quad (51.67)$$

Для обчислення цього виразу ми розглянемо спочатку допоміжну теорему, яка має значення і для теорії оптичних переходів, розглянутої у розд. VI.

Розглянемо матричні елементи деякої величини  $L$  та її похідної за часом. Як відомо (розд. II, 7. 28),

$$\left( \frac{dL}{dt} \right)_{on} = -\frac{i}{\hbar} (E_n - E_0) L_{on};$$

з другого боку, на підставі (1.5) і (1.8)<sup>3</sup>,

$$(\bar{L})_{nm} = (\overline{L_{mn}}).$$

Отже,

$$\begin{aligned} \sum_n (E_n - E_0) |L_{on}|^2 &= \sum_n (E_n - E_0) L_{on} \bar{L}_{on} = \sum_n (E_n - E_0) L_{on} (\bar{L})_{no} = \\ &= i\hbar \sum_n \left( \frac{dL}{dt} \right)_{on} (\bar{L})_{no} = i\hbar (\dot{\bar{L}}\bar{L})_{oo}. \end{aligned} \quad (51.68)$$

Хвильові функції стаціонарних станів атома можна обрати дійсними і тоді  $(\bar{L}_{on}) = (\bar{L})_{on}$  і попередня сума може бути записана так:

$$\begin{aligned} \sum_n (E_n - E_0) |L_{on}|^2 &= \sum_n (E_n - E_0) \bar{L}_{on} (\bar{L})_{no} = \sum_n (E_n - E_0) (\bar{L})_{on} L_{no} = \\ &= -i\hbar \sum_n (\bar{L})_{on} (\dot{L})_{no} = -i\hbar (\bar{L}\dot{L})_{oo}. \end{aligned} \quad (51.69)$$

Утворюючи півсуму обох виразів, маємо

<sup>1</sup> Див. Н. Bethe, Ann. d. Phys., 5, 325 (1930).

<sup>2</sup> Chr. Möller, Ann. d. Phys., 14, 531 (1932); F. Bloch, ibid, 16, 285 (1933).

<sup>3</sup> Дійсно,

$$\int \bar{\psi}_m L \psi_n d\tau = \int \psi_n \overline{(L^+ \psi_m)} d\tau,$$

або

$$\int \psi_m \bar{L} \bar{\psi}_n d\tau = \int \bar{\psi}_n L^+ \psi_m d\tau,$$

$$(\bar{L})_{nm} = (L^+)_{nm} = \bar{L}_{mn},$$

бо за означенням оператор  $\bar{L}$  є таким, що коли  $L\psi = \varphi$ , то  $\bar{L}\bar{\psi} = \bar{\varphi}$ .

$$\sum_n (E_n - E_0) |L_{on}|^2 = \frac{i\hbar}{2} (\dot{\bar{L}}\bar{L} - \bar{L}\dot{L}). \quad (51.70)$$

Застосуємо одержану теорему до величини  $L = \sum_{s=1}^Z e^{iKx_s}$ . Оскільки

для будь-якої функції  $f(\vec{r})$  оператор  $\hat{f}(\vec{r})$  дорівнює

$$\hat{f}(\vec{r}) = \frac{i}{\hbar} (Hf - fH) = \frac{i}{2m\hbar} (p^2 f - f p^2) = \frac{1}{2m} (\vec{p} \vec{\nabla} f + \vec{\nabla} f \cdot \vec{p}), \quad (51.71)$$

де  $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$ , ми можемо обчислити комутатор у правому боці (51.70) і одержимо

$$\dot{\bar{L}}\bar{L} - \bar{L}\dot{L} = -\frac{i\hbar}{m} K^2 Z. \quad (51.72)$$

Підстановка у (51.70) приводить нас до «теорему сум»:

$$\sum_n \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{K^2} (E_n - E_0) \left| \left( \sum_{s=1}^Z e^{iKx_s} \right)_{on} \right|^2 = \sum_n \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{K^2} (E_n - E_0) |\varepsilon_{on}(K)|^2 = Z. \quad (51.73)$$

Ця теорема є узагальненням відомої теореми про суми сил осциляторів по всіх переходах, вихідним станом для яких є даний стан атома  $m$

$$\sum_n f_{mn} = Z, \quad (51.74)$$

де  $f_{mn} = \frac{2m}{(e\hbar)^2} (E_n - E_m) |(D_x)_{mn}|^2$  — сила осцилятора<sup>1</sup>.

Для обчислення втрат за формулою (51.67) ми не можемо зразу застосувати теорему сум (51.73), бо  $K_{\min}$  залежить від  $n$ . Розіб'ємо у зв'язку з цим область інтегрування на частини: від  $K > K_0$  до  $K_0$  та від  $K < K_0$  до  $K_0$ .

Може здатися, що немає потреби враховувати зміну імпульсу, більшу за  $K_0$ , оскільки при таких великих  $K$  величина  $\sigma^{0n}(K)$  дуже мала. Однак переходи зі значною зміною імпульсу пов'язані з великою втратою енергії і відповідні члени є суттєвими. Позначимо втрати енергії на одиниці шляху (1 см) для обраних інтервалів через  $\mathfrak{E}_0$  та  $\mathfrak{E}$ . Для обчислення  $\mathfrak{E}_0$  ми можемо розкласти  $e^{iKx_s}$  в ряд, тобто підставити під інтеграл вираз (51.53) для  $\sigma^{0n}(K)$ . Тоді

$$\mathfrak{E}_0 = \frac{8\pi m^2 e^2 \nu}{k^2 \hbar^4} \sum_n (E_n - E_0) |(D_x)_{on}|^2 \int_{K_{\min}}^{K_0} \frac{dK}{K}, \quad (51.75)$$

<sup>1</sup> В нашому виведенні не використовувався той факт, що стан з  $m=0$  є основним. Таким чином, він є вірним для довільного початкового стану. Теорема для сум сил осциляторів (теорема Томаса—Рейхе—Куна) може бути виведена різними методами. Див. Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, § 40. Там подані посилання на літературу. Ми привели вивід за Л. Ландау і Е. Лифшицем, Квантовая механика, § 121.

Теорема сум Т. Р. К. для звичайних осциляторів випливає з (51.70) при  $L = \frac{D_x}{e} = \sum_s x_s, \dot{L} = \frac{1}{m} \sum_s p_{sx}$ . Вивід «узагальненої теореми» сум див. також

Н. Мотт і Г. Мессі, loc. cit., гл. XI, § 4.

звідки, використовуючи звичайне правило сум Т. Р. К., одержимо

$$\mathfrak{E}_0 = 8\pi \left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 v \left\{ \frac{Z(e\hbar)^2}{2m} \ln K_0 - \sum_n (E_n - E_0) |(D_x)_{on}|^2 \ln K_{\min} \right\}. \quad (51.76)$$

Величина  $\mathfrak{E}$  визначається загальною формулою

$$\mathfrak{E} = 8\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 v \sum_n (E_n - E_0) \int_{K_0}^{K_{\max}} |\varepsilon_{on}(K)|^2 \frac{dK}{K^3}. \quad (51.77)$$

Звідси, вважаючи, як і раніше,  $K$  незалежним від  $n$  та використовуючи узагальнену теорему сум (52.73), одержуємо

$$\mathfrak{E} = 8\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 v \frac{Zh^2}{2m} (\ln K_{\max} - \ln K_0). \quad (51.78)$$

Оскільки при великих змінах імпульсу значення  $\sigma^{on}(K)$ , які даються наближенням Борна, стають невірними, ми не можемо приймати значення  $K_{\max}$ , що дається формулою (51.50), а використаємо умову збереження імпульсу при зіткненні між падаючим та атомним електронами. Через рівність мас обох електронів максимальний імпульс, який може одержати атомний електрон, дорівнює половині повного імпульсу, а тому

$$K_{\max} \approx k. \quad (51.79)$$

Беручи це до уваги і додаючи вирази (51.78) і (51.76), ми матимемо

$$\mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E} = -8\pi \left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 v \sum_n (E_n - E_0) |(D_x)_{on}|^2 \ln K_{\min} + 8\pi \left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 v \frac{Ze^2 \hbar^2}{2m} \ln k.$$

Підставляючи для  $K_{\min}$  вираз з формул (51.50), одержимо

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E} = & 8\pi \left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 v \frac{e^2 \hbar^2}{2m} Z \ln k^2 - 8\pi \left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 v \frac{e^2 \hbar^2}{2m} Z \ln \frac{m}{\hbar^2} - \\ & - 8\pi \left(\frac{e}{\hbar v}\right)^2 v \frac{e^2 \hbar^2}{2m} \sum_n f_{on} \ln (E_n - E_0), \end{aligned} \quad (51.80)$$

де ми використали ще раз просту теорему сум Т. Р. К.

Запровадимо деяку «середню енергію»:

$$\ln J = \frac{1}{Z} \sum_n f_{on} \ln (E_n - E_0). \quad (51.81)$$

Тоді у нових позначеннях одержимо, остаточно,

$$-\frac{d\Gamma}{dx} = \frac{4\pi e^4}{mv^2} v Z \ln \left(\frac{mv^2}{J}\right). \quad (51.82)$$

Величину  $J$  краще всього визначити з досліду, але для тяжких атомів можна сподіватись доброї точності підрахунку на основі статистичної теорії атома. У всякому разі вже на основі теорії, розвиненої Блохом<sup>1</sup>, можна вважати, що для швидких електронів статистична атомна модель не тільки дає правильну залежність від порядкового номера, але й може бути застосованою для визначення абсолютної величини гальмівної здатності.

## § 52. Непружні повільні зіткнення

Якщо енергія відносного руху систем під час зіткнення не є великою у порівнянні з енергією внутрішніх рухів, застосування борнівського наближення стає неможливим. Для таких зіткнень (повільних) розвинені спеціальні наближені методи: метод деформованих хвиль, метод сильно зв'язаних рівнянь, метод збурених стаціонарних станів та метод комплексу частинок. Крім цих основних методів у різних конкретних задачах можливі спеціальні ефективні більш чи менш штучні методи.

Ми не маємо можливості обговорити всі згадані методи і зупинились лише на частині з них<sup>1</sup>.

### Метод деформованих хвиль

Узагальнення формули (51.13) для функцій  $F_n(\vec{r})$  показує, що вони задовольняють рівняння:

$$(\Delta + k_n^2) F_n(\vec{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \int V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) \Psi \bar{\Psi}_n d\tau_a d\tau_b \quad (n=0, 1, 2, \dots). \quad (52.1)$$

Застосовуючи розклад

$$\Psi = \sum_m F_m(\vec{r}) \psi_m(\vec{r}_a, \vec{r}_b), \quad (52.2)$$

ми одержимо рівняння для  $F_n(\vec{r})$  у вигляді

$$(\Delta + k_n^2) F_n(\vec{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_m F_m V_{mn} \quad (n=0, 1, \dots), \quad (52.3)$$

де

$$V_{mn}(\vec{r}) = \int V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) \psi_n \bar{\psi}_m d\tau_a d\tau_b. \quad (52.4)$$

Покладаючи в правій частині (52.3)

$$F_0 = \exp(ik_0 \vec{n} \cdot \vec{r}), \quad F_m = 0 \quad (m \neq 0),$$

ми одержуємо наближення Борна.

Припустимо тепер, що недиагональні матричні елементи малі так, що в правій частині можна залишити лише діагональні члени  $V_{nn} F_n$  та члени  $V_{0n} F_0$ , зв'язані з падаючою хвилею. Таке припущення приводить до системи рівнянь:

$$\begin{aligned} (\Delta + k_0^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V_{00}) F_0(\vec{r}) &= 0 \\ (\Delta + k_n^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V_{nn}) F_n(\vec{r}) &= \frac{2\mu}{\hbar^2} V_{0n}(\vec{r}) F_0(\vec{r}) \quad (n \neq 0). \end{aligned} \quad (52.5)$$

При умові сферичної симетрії  $V_{00}(\vec{r})$  та  $V_{nn}(\vec{r})$  ці рівняння можна розв'язати при граничних умовах (51.15) і (51.16).

Розв'язок першого рівняння системи (52.5), що задовольняє граничній умові (51.15), був нами знайдений в (48.33). Позначимо його  $F_0(\vec{r})$ . Підстановка цього розв'язку в праву частину другого рівняння системи приводить до неоднорідних рівнянь:

<sup>1</sup> F. Bloch, Zs. f. Phys., 81, 363 (1933).

<sup>1</sup> Докладний розгляд див. Н. Мотт і Г. Мессі, loc. cit., гл. VIII, § 5—9.



$$\left[ \Delta + k_n^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V_{nn}(\vec{r}) \right] F_n(\vec{r}) = S_n(r, \vartheta, \varphi). \quad (52.6)$$

Можна показати, що коли  $\mathfrak{F}_n(r, \vartheta)$  — відомий розв'язок рівняння

$$\left[ \Delta + k_n^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V_{nn}(\vec{r}) \right] \mathfrak{F}_n = 0, \quad (52.7)$$

який має асимптотичну форму (див. 43.33)

$$\mathfrak{F}_n(r, \vartheta) \sim e^{ik_n r} + \chi(\vartheta) r^{-1} e^{ik_n r}, \quad (52.8)$$

то асимптотична форма шуканого розв'язку є такою<sup>1</sup>:

$$F_n(\vec{r}) \sim -r^{-1} e^{ik_n r} \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int V_{on}(\vec{r}') F_o(r', \vartheta') \mathfrak{F}_n(r', \pi - \Theta) d\tau', \quad (52.9)$$

де

$$\cos \Theta = \cos \vartheta \cos \vartheta' + \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos(\varphi - \varphi'), \quad (52.10)$$

а  $\vartheta$  — кут розсіяння. Диференціальний переріз, відповідний до збудження  $n$ -го стану атома (у відносних координатах) (див. (51.26)), є рівним

$$\sigma^n(\vartheta) = \frac{k_n}{k_o} \frac{\mu^2}{4\pi^2 \hbar^4} \left| \int V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) \Psi_o \bar{\Psi}_n F_o(r', \vartheta') \mathfrak{F}_n(r', \pi - \Theta) d\tau_a d\tau_b d\tau' \right|^2. \quad (52.11)$$

Якщо ми замінимо функції  $F_o$  та  $\mathfrak{F}_n$  плоскими хвилями, то ця формула перейде у формулу Борна (51.26). Розвинений метод, таким чином, враховує деформацію падаючої та розбіжної хвиль розсіюючим полем. Функція  $F_o(r, \vartheta)$  описує рух електрона в полі  $V_{oo}(r)$ , відповідному до первісного стану, а  $\mathfrak{F}_n(r', \pi - \Theta)$  характеризує рух в полі  $V_{nn}(r)$  відносно до збудженого стану.

Аналогічні формули можна одержати і для зіткнень з перерозподілом частинок. В цьому разі у формулі (51.38) треба замінити плоскі хвилі, відповідно, функціями  $F_o(r, \vartheta)$  і  $\mathfrak{G}_s(q, \pi - \Theta)$ , де  $F_o$  та  $\mathfrak{G}_s$  — розв'язки рівнянь

$$\left( \Delta_r + k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V_{oo} \right) F_o = 0, \quad V_{oo} = \int V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) |\Psi_o|^2 d\tau_a d\tau_b, \\ \left( \Delta_p + k_s'^2 - \frac{2\mu'}{\hbar^2} U_{ss} \right) \mathfrak{G}_s = 0, \quad U_{ss} = \int V(\vec{r}_c, \vec{r}_d, \vec{r}) |\varphi_s|^2 d\tau_c d\tau_d, \quad (52.12)$$

з асимптотикою плоскої і розсіяної хвиль, відповідно.

Розглянутий метод знаходить застосування в багатьох проблемах, починаючи з розсіяння електронів атомами і кінчаючи питанням про збудження коливного і обертового станів під час зіткнення молекул.

#### Метод збуджених стаціонарних станів

В ряді випадків нехтування взаємодією всіх станів, крім вихідного і розглядуваного, веде до значних помилок.

Розглянемо тепер інший метод, придатний тоді, коли відносна швидкість систем є малою на протязі всього процесу зіткнення. В цьому методі використовуються хвильові функції, що зображають стаціонарні стани, вже збуджені взаємодією систем. На першому кроці системи розглядаються як нерухомі, а далі кінетична енергія відносного руху вра-

ховується як збурення. При такому розгляді частково враховується взаємодія між різними станами, бо збурення хвильових функцій стаціонарних станів не повинно обов'язково бути малим. Обмежимося, для простоти, випадком, коли системи, що беруть участь у зіткненні, володіють сферичною симетрією. Для розв'язання рівняння Шредінгера

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r - H_a(\vec{r}_a) - H_b(\vec{r}_b) - V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) + E \right] \Psi = 0 \quad (52.13)$$

при звичайних граничних умовах розглянемо спершу рівняння

$$[H_a(\vec{r}_a) + H_b(\vec{r}_b) + V(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) - \mathfrak{E}(\vec{r})] \chi = 0, \quad (52.14)$$

де  $\vec{r}$  — відносні координати двох систем, які відіграють роль параметрів (аналогічно відомому адиабатичному наближенню). Припускаючи, що розв'язок (52.14) існує при довільному  $\vec{r}$ , ми знайдемо ряд власних функцій  $\chi_n(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b)$  і відповідних власних значень  $\mathfrak{E}_n(\vec{r})$ , таких, що при  $r \rightarrow \infty$   $\mathfrak{E}_n(\vec{r}) \rightarrow E_n$ , де  $E_n$  — власне значення рівняння:

$$[H_a(\vec{r}_a) + H_b(\vec{r}_b) - E] \psi = 0. \quad (52.15)$$

Власні значення  $\mathfrak{E}_n(\vec{r})$  можна представити у формі різниці

$$\mathfrak{E}_n(\vec{r}) = E_n - \eta_n(\vec{r}), \quad \eta_n(\vec{r}) \rightarrow 0, \quad \text{коли } r \rightarrow \infty. \quad (52.16)$$

Функції  $\chi_n$  утворюють ортонормовану систему як функції координат  $(\vec{r}_a, \vec{r}_b)$  при всіх значеннях параметра  $\vec{r}$ , а тому можна записати

$$\Psi = \sum_n \chi_n(\vec{r}, \vec{r}_a, \vec{r}_b) F_n(\vec{r}). \quad (52.17)$$

Ми будемо шукати функції  $F_n(\vec{r})$  з асимптотикою розбіжної хвилі (51.16). Підстановка розкладу (52.17) у рівняння (52.13) дає після нескладних перетворень

$$\sum_n \frac{\hbar^2}{2\mu} (F_n \Delta_r \chi_n + 2 \text{grad}_r F_n \text{grad}_r \chi_n + \chi_n \Delta_r F_n) = \sum_n [E_n - \eta_n(\vec{r}) - E] \chi_n F_n. \quad (52.18)$$

Множення обох частин цього рівняння на  $\bar{\chi}_n$  та інтегрування по координатах  $\vec{r}_a$  та  $\vec{r}_b$  при використанні співвідношення

$$\int \bar{\chi}_n \text{grad}_r \chi_n d\tau_a d\tau_b = 0$$

приводить нас до рівнянь вигляду

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta F_n + [E - E_n + \eta_n(\vec{r})] F_n = - \sum_m F_m(\vec{r}) \frac{\hbar^2}{2\mu} \int \bar{\chi}_n \Delta_r \chi_m d\tau_a d\tau_b - \\ - 2 \sum_{m \neq n} \frac{\hbar^2}{2\mu} \text{grad}_r F_m(\vec{r}) \int \bar{\chi}_n \text{grad}_r \chi_m d\tau_a d\tau_b. \quad (52.19)$$

Ці рівняння заступають рівняння (52.1), одержані шляхом розкладу за незбудженими функціями (див. 51.10).

Наближений розв'язок цих рівнянь можна знайти, нехтуючи знов всіма недіагональними матричними елементами, крім тих, що належать до вихідного стану. Тоді одержимо:

<sup>1</sup> Див. додаток № 7.

$$\Delta F_o + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - E_o + \eta_o(r)] + \int \bar{\chi}_o \Delta_r \chi_o d\tau_a d\tau_b \right\} F_o = 0$$

$$\Delta F_n + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - E_n + \eta_n(r)] + \int \bar{\chi}_n \Delta_r \chi_n d\tau_a d\tau_b \right\} F_n = \quad (52.20)$$

$$= -F_o \int \bar{\chi}_n \Delta_r \chi_o d\tau_a d\tau_b - 2 \text{grad } F_o \int \bar{\chi}_n \text{grad}_r \chi_o d\tau_a d\tau_b.$$

Ці неоднорідні рівняння розв'язуються тим самим шляхом, що і рівняння системи (52.5). Не зупиняючись на детальному порівнянні методів, зауважимо, що коли збуджені хвильові функції можна одержати досить точно, то цей метод повинен давати кращі результати, бо взаємодія між збудженими станами до деякої міри заздалегідь включена у вихідне наближення. Цей метод має особливе значення для розгляду процесів іонізації і збудження атомів тяжкими частинками (додатні іони або мезони), коли швидкість відносного руху менша, ніж орбітальна швидкість розглядуваних атомних електронів.

#### Метод комплексу частинок

Розв'язання системи (52.3) при граничних умовах (51.15) і (51.16) у звичайних наближених методах здійснюється в припущенні, що майже всі члени у правих частинах (52.3) є малими. Але в багатьох фізично важливих випадках це припущення не може мати місця — велика кількість членів  $V_{nm}$ , що характеризують взаємодію станів, є великими. Саме таке становище реалізується в багатьох ядерних реакціях.

Розглянемо зіткнення окремої частинки з більш або менш складною системою, яка складається з декількох частинок. Якщо в деякій області  $r < R$  значна кількість членів  $V_{nm}$  не є малими, то коли бомбардуюча частинка перебуватиме в цій області, передана нею енергія швидко перерозподілиться між великим числом степенів вільності системи. Лише через певний час, внаслідок обміну енергії, на одній з них сконцентрується достатня кількість енергії, що приводить до висилання системою одної чи декількох частинок. Таким чином, на першому етапі падаюча частинка може утворювати разом з частинками складної системи єдиний збуджений комплекс, який має значний час життя (в ядерних зіткненнях — компаунд-ядро) <sup>1</sup>.

Збуджений комплекс буде характеризуватись системою квазістаціонарних рівнів, як кожна система, здатна до розпаду. Коли ширина цих рівнів менша за віддаль між ними і енергія падаючої частинки така, що повна енергія системи є близькою до якогось квазістаціонарного рівня комплексу, ефективний переріз повинен різко зростати — резонансний ефект.

Якщо ці умови не виконуються, резонансних ефектів не буде, і коли довжина хвилі падаючої частинки є малою у порівнянні з ефективними розмірами комплексу  $R$ , стає можливим квазікласичний розгляд.

Зіткнення з утворенням комплексу мають ще ту особливість, що завдяки тому, що частинки досить довго залишаються на близьких віддальх одна від одної, може бути великою імовірність висилання енергії у вигляді випромінювання ( $\gamma$ -кванти в ядерних зіткненнях, наприклад) <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Необхідність застосування методу комплексу в ядерних зіткненнях була вказана Бором (N. Bohr, Nature, 137, 344 (1936); УФН, 16, 425 (1936)), а відповідна теорія вперше розроблена Френкелем (Я. И. Френкель, Sow. Phys., 9, 563 (1936)) та Ландау (Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 7, 819 (1937)).

<sup>2</sup> У випадках зіткнення ядра з повільними нейтронами радіаційне захоплення нейтрона може мати більшу імовірність, ніж висилання частинки.

У ядерних реакціях ми маємо випадки з реалізацією різних умов. Так, наприклад, при зіткненнях повільних нейтронів з ядрами спостерігаються резонансні ефекти, у той час коли при діленні тяжких ядер під дією швидких нейтронів практично реалізуються класичні умови <sup>1</sup>.

В кінетиці хімічних реакцій між молекулами (коли електронні переходи не відбуваються), тобто реакцій з перерозподілом частинок, коли умови відповідають класичному наближенню, метод комплексу теж дає добрі результати. У теорії швидкостей хімічних реакцій, побудованій на цій основі, метод набув назви методу перехідного стану або методу активованого комплексу <sup>2</sup>.

Строге обґрунтування методу комплексу, не зв'язане з теорією збурень, основане на роботі Пайерлса і Капура <sup>3</sup>. Ми не будемо йти цим строгим шляхом, а використаємо метод Бете <sup>4</sup>, який хоч і не є строгим, але має формальну подібність до розглянутих вище наближених методів.

Розглянемо зіткнення частинки 1 з системою  $A$ , яке приводить до захоплення цієї частинки, висилання деякої іншої частинки 2 і переходу, у зв'язку з цим, системи  $A$  в іншу систему  $B$ . Для простоти будемо розглядати безспінові частинки і припустимо, що як у початковому, так і в кінцевому стані системи момент кількості руху дорівнює нулю.

Рівняння Шредингера для нашої задачі можна записати у двох формах:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \Delta_1 + H_a(\vec{r}_a) + V_1(\vec{r}_1, \vec{r}_a) - E \right] \Psi = 0, \quad (52.21)$$

де  $H_a$  — оператор Гамільтона для внутрішніх рухів у системі  $A$ ,  $V_1(\vec{r}_1, \vec{r}_a)$  — енергія взаємодії,  $\vec{r}_1$  — відносні координати, а  $\mu_1$  — приведена маса частинки 1 і системи  $A$ ; або

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_2} \Delta_2 + H_b(\vec{r}_b) + V_2(\vec{r}_2, \vec{r}_b) - E \right] \Psi = 0, \quad (52.22)$$

де  $\vec{r}_b$  — внутрішні координати системи  $B$ ,  $\vec{r}_2$  — відносні координати частинки 2 і системи  $B$ .

На основі теорії зіткнень з перерозподілом частинок, поданої у § 51, ми одержуємо точні рівняння

$$(\Delta_1 + k_1^2) F(\vec{r}_1) = \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \int \bar{\psi}(\vec{r}_a) V_1(\vec{r}_1, \vec{r}_a) \Psi d\tau_a \quad (52.23)$$

$$(\Delta_2 + k_2^2) G(\vec{r}_2) = \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \int \bar{\varphi}(\vec{r}_b) V_2(\vec{r}_2, \vec{r}_b) \Psi d\tau_b, \quad (52.24)$$

<sup>1</sup> Проблеми теорії ядерних зіткнень викладені в ряді монографій. Вкажемо на книги Н. Мотт і Г. Мессі, loc. cit., гл. XIII; А. Ахизер і И. Померанчук. Некоторые вопросы теории ядра, ОГИЗ, ГИТТЛ, М.—Л. (1948); Г. Бете. Физика ядра, ч. II, ОГИЗ, ГИТТЛ, М.—Л. (1948); А. С. Давыдов, Теория атомного ядра, Физматгиз (1958); В. В. Маляров, Основы теории атомного ядра, Физматгиз (1959).

<sup>2</sup> Див. E. Wigner, Trans. Farad. Soc., 34, 29 (1938); Глестон, Лайдлер и Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, М. (1948).

<sup>3</sup> Див. R. Peierls, P. Karig, Proc. Roy. Soc., A 166, 277 (1938); E. Wigner, Phys. Rev., 70, 15 (1946); 70, 606 (1946); H. Feshbach, P. Peaslee, V. Weisskopf, Phys. Rev., 71, 145 (1947); А. Ахизер и И. Померанчук, ЖЭТФ, 18, 603 (1948).

<sup>4</sup> Г. Бете, Физика ядра, ч. II, ОГИЗ, ГИТТЛ, М.—Л. (1948), § 55. H. Bethe, G. Pläsek, Phys. Rev., 51, 450 (1937). Наш виклад ведеться за Н. Мотт і Г. Мессі, loc. cit., гл. VIII, § 8.

де  $\psi$  і  $\varphi$  — хвильові функції вихідного стану системи  $A$  та кінцевого стану системи  $B$ , відповідно, а  $k_1^2$  та  $k_2^2$  дорівнюють

$$k_1^2 = \frac{2\mu_1}{\hbar^2} (E - E_a), \quad k_2^2 = \frac{2\mu_2}{\hbar^2} (E - E_b). \quad (52.25)$$

Для розв'язання рівнянь (52.23), (52.24) треба в певний спосіб апроксимувати  $\Psi$ . Якщо тепер врахувати можливість утворення комплексу, то в праві частини цих рівнянь треба підставити не  $\Psi = F(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_a) + G(\vec{r}_2)\varphi(\vec{r}_b)$ , а форму, яка враховує також функції комплексу.

Припустимо, що існує один невироджений рівень комплексу  $E_c$ , розташований ближче до  $E$ , ніж всі інші. Нехай повний момент кількості руху, який відповідає цьому рівню, характеризується квантовим числом  $l$ . Якщо полярна вісь спрямована за напрямком падаючих частинок, то  $z$  — компонента моменту кількості руху дорівнює нулеві; і коли  $\chi_c(\vec{r}_a, \vec{r}_b)$  — хвильова функція такого стану комплексу, то можна покласти

$$\Psi = F(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_a) + G(\vec{r}_2)\varphi(\vec{r}_b) + c\chi_c(\vec{r}_a, \vec{r}_b), \quad c = \text{const}, \quad (52.26)$$

не враховуючи інших станів комплексу.

Підстановка цього виразу дає:

$$(\Delta_1 + k_1^2 - U_1)F(\vec{r}_1) = cU_{1c}(\vec{r}_1)P_l(\cos \vartheta_1) + \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \int \bar{\psi}(\vec{r}_a) V_1 \varphi(\vec{r}_b) G(\vec{r}_2) d\tau_a, \quad (52.27)$$

$$(\Delta_2 + k_2^2 - U_2)G(\vec{r}_2) = cU_{2c}(\vec{r}_2)P_l(\cos \vartheta_2) + \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \int \bar{\varphi}(\vec{r}_b) V_2 \psi(\vec{r}_a) F(\vec{r}_1) d\tau_b, \quad (52.28)$$

де

$$U_1 = \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \int V_1 |\psi(\vec{r}_a)|^2 d\tau_a, \quad (52.29)$$

$$U_2 = \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \int V_2 |\varphi(\vec{r}_b)|^2 d\tau_b,$$

$$U_{1c}P_l(\cos \vartheta_1) = \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \int \bar{\psi}(\vec{r}_a) V_1 \chi_c d\tau_a, \quad (52.30)$$

$$U_{2c}P_l(\cos \vartheta_2) = \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \int \bar{\varphi}(\vec{r}_b) V_2 \chi_c d\tau_b.$$

Кутова залежність цих інтегралів визначається умовами, накладеними на моменти кількості руху.

Оскільки ми припускаємо, що переходи відбуваються в основному з утворенням комплексу, а не безпосередньо, можна нехтувати інтегралами в правому боці рівнянь (52.27), (52.28). (В тому ж сенсі можна вважати, що поля  $U_1$  та  $U_2$ , які викликають звичайне пружне розсіяння, малі в межах комплексу).

Після спрощення правих частин рівнянь (52.27), (52.28) їх розв'язок, що задовольняє необхідним граничним умовам, можна знайти за відомим методом (див. додаток № 7). Одержуємо

$$F(\vec{r}) = \sum_s i^s (2s+1) e^{i\eta_s} f_s(r) P_s(\cos \vartheta) - k_1 c u_{1c} [i f_l(r) + h_l(r)] P_l(\cos \vartheta), \quad (52.31)$$

де  $f_s(r)$  — розв'язок рівняння

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dL}{dr} \right) + \left[ k_1^2 - U_1 - \frac{s(s+1)}{r^2} \right] L = 0, \quad (52.32)$$

скінченний в початку координат, з асимптотикою при  $r \rightarrow \infty$ :

$$f_s \sim (k_1 r)^{-1} \sin(k_1 r - \frac{1}{2} s\pi + \eta_s). \quad (52.33)$$

Функції  $u_{1c}$  та  $h_l(r)$  визначаються виразами

$$u_{1c} = \int_0^\infty U_{1c}(r) f_l(r) r^2 dr, \quad (52.34)$$

$$u_{1c} h_l(r) = f_l(r) \int_r^\infty U_{1c} f_l' r'^2 dr' + f_l'(r) \int_r^\infty U_{1c} f_l r' dr', \quad (52.35)$$

де  $f_l'$  — другий розв'язок рівняння (52.32) з асимптотичною формою

$$f_l' \sim (k_1 r)^{-1} \cos(k_1 r - \frac{1}{2} l\pi + \eta_l) \quad (\text{при } r \rightarrow \infty, h_l(r) \rightarrow f_l'(r)). \quad (52.36)$$

У розкладі (52.31) перший член описує сукупність падаючої хвилі та хвилі, розсіяної полем  $U_1$ , а другий член відповідає висиланню частинки комплексом.

Диференціальний переріз пружного розсіяння при цьому дорівнює

$$\sigma^{np}(\vartheta) = \left| \frac{1}{2ik_1} \sum_s (e^{2i\eta_s} - 1) (2s+1) P_s(\cos \vartheta) - (-i)^l c e^{i\eta_l} u_{1c} P_l(\cos \vartheta) \right|^2. \quad (52.37)$$

В аналогічний спосіб знаходимо

$$G(r) = -k_2 c u_{2c} [i g_l(r) + j_l(r)] P_l(\cos \vartheta). \quad (52.38)$$

Диференціальний ефективний переріз зіткнення з перерозподілом дорівнює

$$\sigma^{nep}(\vartheta) = \frac{\mu_1 k_2}{\mu_2 k_1} |c|^2 |u_{2c}|^2 \{P_l(\cos \vartheta)\}^2. \quad (52.39)$$

Сталу  $c$  визначають з умови

$$\int \bar{\chi}_c (H - E) \Psi d\tau d\tau_a = 0, \quad (52.40)$$

де  $\Psi$  визначено формулою (52.26).

Оскільки  $(H - E)\chi_c \approx (E_c - E)\chi_c$ , маємо

$$\int \bar{\chi}_c (H - E) c \chi_c d\tau d\tau_a \approx c(E_c - E). \quad (52.41)$$

Далі,

$$(H - E)F\Psi = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} (\Delta + k_1^2) + V_1(\vec{r}_1, \vec{r}_a) \right] F\Psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} [cU_{1c}P_l(\cos \vartheta_1)\psi + U_1 F\Psi] + V_1 F\Psi.$$

Як вже зазначалося, величиною  $U_1$  в межах комплексу можна нехтувати. В такому разі,

$$\int \bar{\chi}_c (H - E) F \psi d\tau d\tau_a = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} c \int \bar{\chi}_c U_{1c} P_l(\cos \vartheta_1) \psi d\tau d\tau_a + \int \bar{\chi}_c V_1 F \psi d\tau d\tau_a. \quad (52.42)$$

Другий інтеграл в правій частині знаходимо, користуючись позначенням (52.30) і формулою (52.31) для  $F$ :

$$\frac{2\mu_1}{\hbar^2} \int \bar{\chi}_c V_1 F \psi d\tau d\tau_a = \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \int \left\{ \int \bar{\chi}_c V_1 \psi d\tau_a \right\} F d\tau = \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \int \bar{U}_{1c}(\vec{r}_1) P_l(\cos \vartheta_1) \times \times F(\vec{r}_1) d\tau = 4\pi \left[ i^l e^{i\eta_l} \bar{u}_{1c} - k_1 c \left( \frac{i |u_{1c}|^2}{2l+1} + s_l \right) \right], \quad (52.43)$$

де функція  $s_l$ , зв'язана з  $h_l$ , є дійсною.

Перший інтеграл у (52.42) є дійсним і може бути включений до  $s_l$ . Аналогічним чином знаходимо

$$\frac{2\mu_2}{\hbar^2} \int \bar{\chi}_c V_2 G \psi d\tau d\tau_b = -4\pi k_2 c \left( \frac{i |u_{2c}|^2}{2l+1} + t_l \right), \quad (52.44)$$

де  $t_l$  — дійсне.

Збираючи члени для підстановки у формулу (52.40), одержимо з неї

$$c \left( E - E_c' + \frac{1}{2} i\Gamma_c \right) = \frac{2 \cdot \hbar^2}{\mu_1} i^l e^{i\eta_l} \bar{u}_{1c}, \quad (52.45)$$

де  $E_c'$  запроваджене замість  $E_c$  для врахування дійсних доданків з  $s_l$  та  $t_l$ , а  $\Gamma_c$  дорівнює

$$\Gamma_c = 4\pi \hbar^2 \left( \frac{k_1 |u_{1c}|^2}{\mu_1 (2l+1)} + \frac{k_2 |u_{2c}|^2}{\mu_2 (2l+1)} \right). \quad (52.46)$$

Визначивши  $c$ , знаходимо для повного перерізу з перерозподілом частинок

$$\sigma^{nep} = \frac{\pi}{k_1^2} (2l+1) \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{(E - E_c')^2 + \frac{1}{4} (\Gamma_1 + \Gamma_2)^2}, \quad (52.47)$$

де

$$\Gamma_1 = \frac{4\pi k_1 \hbar^2 |u_{1c}|^2}{\mu_1 (2l+1)}, \quad \Gamma_2 = \frac{4\pi k_2 \hbar^2 |u_{2c}|^2}{\mu_2 (2l+1)}. \quad (52.48)$$

Формула (52.47) була вперше введена Брейтом та Вігнером<sup>1</sup>. Вона має резонансний характер. По аналогії з резонансним вбиранням світла величину  $\Gamma_1/\hbar$  інтерпретують як імовірність висилання комплексом за одиницю часу частинки 1, а  $\Gamma_2/\hbar$  як відповідну імовірність для частинки 2. Така інтерпретація перебуває у згоді з формулами (52.48), бо величини  $u_{1c}$  та  $u_{2c}$  визначаються мірою перекриття функції  $\chi_c$ , яка характеризує комплекс, з функцією  $F\psi$  чи  $G\psi$ , як і у матричних елементах, що визначають імовірність переходу. Величини  $\Gamma_1$  та  $\Gamma_2$  називають парціальними значеннями ширини рівнів для висилання частинок 1 та 2, оскільки повна ширина рівня  $\Gamma_c = \Gamma_1 + \Gamma_2$  є сумою членів, відповідних до різних процесів розпаду комплексу<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> G. Breit, E. Wigner, Phys. Rev., 51, 593 (1937).

<sup>2</sup> Вивід формули Брейта—Вігнера можна здійснити іншим шляхом, так що комплексні власні значення квазістаціонарних рівнів  $E = E_0 - i\Gamma$  зразу вводяться в теорію і фізичний зміст величини  $\Gamma$  як ширини рівня є відомим. Див. напр. E. Wigner, Phys. Rev., 70, 15, 606 (1946); Л. Ландау і Е. Ліфшиц, Квантовая механика, § 119.

Виведена одночленна формула узагальнюється на випадки, коли комплекс може розпадатись не тільки шляхом висилання якої-небудь одної з двох частинок, а й будь-якої з  $n$  частинок ( $p$ -ої) комплексу, а також для будь-якого значення моменту кількості руху. Коли спінове квантове число падаючої частинки є  $s$ , а момент кількості руху системи, з якою частинка стикається, визначається квантовим числом  $l$ , то замість (52.47) одержується<sup>1</sup>

$$\sigma_p^{nep} = \frac{\pi}{k_1^2} \frac{2j+1}{(2s+1)(2l+1)} \frac{\Gamma_1 \Gamma_p}{(E - E_c')^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2}, \quad (52.49)$$

де  $\Gamma = \sum_{l=1}^n \Gamma_l$ , а  $j$  повне квантове число комплексу.

Ми не будемо зупинятись на дальших узагальненнях і на аналізі теорії, посилаємось на вказані раніше спеціальні монографії.

#### Зіткнення між тяжкими частинками

При зіткненні тяжких частинок з атомами (під тяжкими частинками ми розуміємо частинки, маса яких є великою у порівнянні з масою електрона), якщо тяжка частинка розглядається як елементарна, випадок борнівського наближення має місце при тих самих умовах (виражених через швидкість частинки), що й для електронів. Це впливає із загальних умов застосовності розгляду потенціальної енергії частинки у полі атома як збурення (див. § 50). Загальна формула непружного розсіяння (51.46) залишається вірною, якщо замість елементарного заряду підставити заряд частинки  $Ze$  і замість маси електрона  $m$  — масу частинки  $M$ :

$$\sigma^{mn} = \frac{8\pi M^2 Z^2 e^4}{k^2 \hbar^4} \frac{dK}{K^3} |\varepsilon_{mn}|^2. \quad (52.50)$$

Ряд результатів у цьому зв'язку вимагає перегляду. Це стосується формул, виражених не через  $K$ , а через кут розсіяння  $\vartheta$ , та питань, де раніше враховувалися обмінні ефекти, які тепер не мають місця. Ми не будемо проробляти відповідних перетворень здобутих раніше формул, які легко здійснити.

З різноманітних проблем, зв'язаних із зіткненнями тяжких частинок, таких, як проходження швидких тяжких частинок крізь речовину, зіткнення з передачею заряду (перезарядка) чи передачею збудження і т. д. ми зупинимось лише на теорії збудження внутрішніх рухів молекул при зіткненнях з атомами.

#### Обмін енергією між поступальним рухом та молекулярним коливанням

Непружні зіткнення молекул між собою та молекул з атомами, що приводять до збудження коливань ядер, та обертання молекули є найважливішим процесом при газокінетичних швидкостях молекул. Обмін енергією між поступальним рухом та молекулярним коливанням та обертанням відіграє вирішальну роль у ряді фізичних явищ. Коефіцієнт акомодатії атомів газу на поверхні твердого тіла визначається імовірністю обміну енергією між атомами газу та поверхневими

<sup>1</sup> H. Bethe, G. Plăček, Phys. Rev., 51, 450 (1937).

атомами твердого тіла, які перебувають у коливному русі. Час релаксації при обміні енергії поступального та коливного рухів при зіткненні молекул визначає вбирання ультразвуку<sup>1</sup>. Кількість прикладів можна було би збільшити.

Теоретичний розгляд питання про імовірність зміни коливного або обертового стану двохатомної молекули внаслідок її зіткнення з атомом, звичайно обмежується лобовими зіткненнями, тобто зіткненнями, коли падаючий атом рухається вздовж прямої, яка з'єднує ядра молекули. Для таких зіткнень імовірності коливних переходів повинні бути найбільшими і математична трактовка їх є більш простою. Квантовомеханічний розгляд такої задачі був здійснений Зинером<sup>2</sup> та Джексоном і Моттом<sup>3</sup> на основі методу деформованих хвиль (повільні зіткнення).

Енергія взаємодії між падаючим атомом і двохатомною молекулою, розглядуваною як гармонічний осцилятор, обирається у вигляді

$$V(x-y) = Ce^{-a(y-x)}, \quad (52.51)$$

де  $y$  — віддаль від падаючого атома до положення рівноваги осцилятора (молекули),  $x$  — зміщення осцилятора з цього положення рівноваги,  $C$  та  $a$  — сталі, причому вісь  $oy$  спрямована протилежно до напрямку руху падаючого атома.

Як зазначив Френкель<sup>4</sup>, у згаданих роботах є непослідовність у тому відношенні, що розрахунок в них базується на теорії збурень у першому наближенні, в той час коли при розкладі (52.51) в ряд за степенями малої величини  $ax$  зберігаються члени другого порядку малості. Ці члени ведуть до появи величин того ж порядку, як і члени першого порядку малості у другому наближенні теорії збурень. Ми викладемо покращений варіант теорії, здійснений за нашою пропозицією Гайдою<sup>5</sup>.

Рівняння Шредингера в нашому випадку має вигляд:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + 2\pi^2 Mv^2 x^2 + V(x-y) - E \right] \Psi = 0, \quad (52.52)$$

де  $m$  — зведена маса всієї системи молекула + атом, а  $M$  — зведена маса молекули. Будемо шукати розв'язок у вигляді розкладу по власних функціях гармонічного осцилятора  $\psi_p(x)$ :

$$\Psi = \sum_p f_p(y) \psi_p(x). \quad (52.53)$$

Якщо початковий стан осцилятора описується функцією  $\psi_n(x)$ , то на функції  $f_p(x)$  накладаються такі асимптотичні умови:

$$\text{при } y \rightarrow \infty \begin{cases} f_n \sim e^{-ik_n y} + A_n e^{ik_n y} \\ f_p \sim A_p e^{ik_p y} \quad (p \neq n), \end{cases} \quad (52.54)$$

які відбивають факт, що на великих віддальях від молекули атоми описуються плоскими хвилями. Тут  $k_n$  і  $k_p$  хвильові вектори падаючої та

<sup>1</sup> Див. N. Kneser, Ann. d. Phys., 16, 337 (1933); M. A. Леонтович, ЖЭТФ, 6, 561 (1936).

<sup>2</sup> K. Zener, Phys. Rev., 37, 556 (1931). Тут розглядається більш простий потенціал ніж (53.51).

<sup>3</sup> I. M. Jackson, N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., A 137, 703 (1932).

<sup>4</sup> Я. И. Френкель, УФН, 20, 84 (1938).

<sup>5</sup> Р. П. Гайда, Физич. сборн. Львов. ун-та, 1(6), 54 (1955).

відбитої хвиль. Імовірність переходу осцилятора зі стану  $n$  до стану  $p$  при зіткненні з атомом визначається формулою

$$P_{np} = \frac{k_p}{k_n} |A_p|^2. \quad (52.55)$$

Рівняння для функції  $f_p(y)$  здобувається відомим нам шляхом і має вигляд

$$\left( \frac{d^2}{dy^2} + k_p^2 \right) f_p(y) = \sum_r f_r(y) U_{rp}(y), \quad (52.56)$$

де

$$U_{rp}(y) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} V(x-y) \psi_r(x) \bar{\psi}_p(x) dx = X_{rp} U(y) \quad (52.57)$$

при

$$X_{rp} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ax} \psi_r(x) \bar{\psi}_p(x) dx \quad (52.58)$$

$$U(y) = \frac{2mC}{\hbar^2} e^{-ay}. \quad (52.59)$$

Розкладаючи  $X_{rp}$  в ряд по степенях  $ax$  (ми вважаємо, що  $a$  мале у порівнянні з амплітудою коливань осцилятора), бачимо, що за порядком величини

$$X_{rr} = 1, \quad X_{r, r+1} \sim a\tau, \quad X_{r, r+2} \sim (a\tau)^2, \quad (52.60)$$

де  $\tau$  — область, у якій  $\psi_p(x)$  є суттєво відмінним від нуля. Отже, недиагональні матричні елементи енергії взаємодії є малими у порівнянні з діагональними, причому порядок малості дорівнює різниці індексів і метод деформованих хвиль є обґрунтованим.

Покладемо тепер

$$f_n(y) = f_n^{(0)}(y) + f_n^{(1)}(y) + \dots \quad (52.61)$$

$$f_p(y) = f_p^{(1)}(y) + f_p^{(2)}(y) + \dots \quad (52.62)$$

Ми бачимо, що, обмежуючись першим наближенням (першим членом у ряді (52.62)), доцільно враховувати у рівнянні (52.56) матричні елементи  $U_{r, r+1}$ , які приводять до переходів першого порядку ( $n \rightarrow n \pm 1$ ). Якщо ж брати до уваги елементи  $U_{r, r+2}$ , що є необхідним для врахування переходів  $n \rightarrow n \pm 2$ , то в розкладі (52.62) не можна нехтувати членом  $f_p^{(2)}$ . Таким чином, одержуємо в першому і в другому наближеннях

$$\left( \frac{d^2}{dy^2} + k_p^2 - U_{pp} \right) f_p^{(1)}(y) = U_{np}(y) f_n^{(0)}(y), \quad (p = n \pm 1), \quad (52.63)$$

$$\left( \frac{d^2}{dy^2} + k_p^2 - U_{pp} \right) f_p^{(2)}(y) = U_{np}(y) f_n^{(0)}(y) + \sum_{r=p \pm 1} U_{rp}(y) f_r^{(1)}(y), \quad (p = n \pm 2). \quad (52.64)$$

Зауважимо, що в сумі

$$\sum_{r=p \pm 1} f_r^{(1)} U_{rp}(y) = U_{n \pm 3, n \pm 2} f_{n \pm 3}^{(1)} + U_{n \pm 1, n \pm 2} f_{n \pm 1}^{(1)}$$

перший член можна відкинути, бо  $f_p^{(1)}$  — першого порядку тільки для  $p = n \pm 1$ .

Нехай тепер  $F_m$  означає розв'язок рівняння

$$\left[ \frac{d^2}{dy^2} + k_m^2 - U(y) \right] F_m(y) = 0 \quad (52.65)$$

з асимптотикою

$$F_m \xrightarrow{y \rightarrow \infty} \cos(k_m y + \eta), \quad F_m \xrightarrow{y \rightarrow -\infty} 0, \quad (52.66)$$

де  $\eta$  — стала. Тоді рівняння (52.63) розв'язується підстановкою

$$f_p^{(1)}(y) = \varphi(y) F_p(y)$$

і ми одержуємо

$$f_{n\pm 1}^{(1)} = 2F_{n\pm 1} \int_a^y \frac{dy'}{[F_{n\pm 1}]^2} \int_{-\infty}^{y'} U_{n,n\pm 1} F_n F_{n\pm 1} dy' \quad (52.67)$$

$$f_{n\pm 1}^{(1)} \sim e^{i(k_{n\pm 1} y + \eta)} \frac{2}{ik_{n\pm 1}} \int_{-\infty}^{\infty} U_{n,n\pm 1} F_n F_{n\pm 1} dy. \quad (52.68)$$

Рівняння (52.64) відрізняється від (52.63) лише правою частиною і в аналогічний спосіб ми можемо записати асимптотичну форму  $f_{n\pm 2}^{(2)}$  при великих  $y$

$$f_{n\pm 2}^{(2)} \sim \frac{1}{ik_{n\pm 2}} e^{i(k_{n\pm 2} y + \eta)} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} 2U_{n,n\pm 2} F_n F_{n\pm 2} dy + \int_{-\infty}^{\infty} U_{n\pm 1,n\pm 2} f_{n\pm 1}^{(1)} F_{n\pm 2} dy \right\}, \quad (52.69)$$

де  $f_{n\pm 1}^{(1)}$  нам уже відоме.

Беручи до уваги, що матричні елементи  $X_{n,n\pm 1}$ ,  $X_{n,n\pm 2}$  після розкладу  $e^{ax}$  в ряд зводяться до відомих матричних елементів  $x$  та  $x^2$ , виходячи за допомогою власних функцій гармонічного осцилятора, ми одержуємо остаточно для імовірності переходу  $n \rightarrow n \pm 2$

$$P_{n,n\pm 2} = \frac{a^4 C^2}{h^2 \pi^2 v^2 k_n k_{n\pm 2}} \left( \frac{m}{M} \right) (n \pm 1) (n + 1 \pm 1) \times \\ \times \left| \left( \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay} F_n F_{n\pm 2} dy + \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-ay} F_{n\pm 1} F_{n\pm 2} \int_a^y \frac{dy'}{[F_{n\pm 1}]^2} \int_{-\infty}^{y'} dy'' e^{-ay''} F_n F_{n\pm 1} \right) \right|^2, \quad (52.70)$$

а для імовірності  $P_{n,n\pm 1}$ :

$$P_{n,n\pm 1} = \frac{4a^2 C^2 m^2}{h^3 \pi v M k_n k_{n\pm 1}} \left( n + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay} F_n F_{n\pm 1} dy \right|^2. \quad (52.71)$$

Врахування лише першого члена у фігурній дужці формули (52.70) приводить до формул, одержаних Джексоном і Моттом.

Якщо позначити

$$q_m = \frac{2k_m}{a} = \frac{2m v_m}{ah}$$

то, як легко переконатись,

$$F_n(y) = \left( \frac{q_m \text{sh} \pi q_m}{\pi} \right) K_{iq_m}(y),$$

де  $K_{iq_m}$  — функція Бесселя уявного порядку  $iq_m$ . Нескладні обчислення дозволяють записати  $P_{n,n\pm 1}$  у вигляді

$$P_{n,n\pm 1} = \frac{16\pi^3 m^2 v}{a^2 h M} \left( n + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \frac{\text{sh} \pi q \text{sh} \pi q'}{(ch \pi q - ch \pi q')^2}, \quad (52.72)$$

де  $q$  зв'язане зі швидкістю атома перед зіткненням, а  $q'$  — зі швидкістю атома після зіткнення. Аналіз цього виразу дозволяє з'ясувати залежність імовірності переходу від зміни енергії поступального руху  $\Delta E = 2\pi h v = h\omega$  (при  $p = n \pm 1$ ). Виявляється, що імовірність обміну енергією поступального і коливного рухів зменшується із збільшенням кванта  $h\omega$  і зростає із збільшенням швидкості падаючого атома. Імовірність зміни енергії при переході  $n \rightarrow n \pm 2$  значно менша, ніж у переходах  $n \rightarrow n \pm 1$ . Це показує, що обмін енергією між поступальним та коливним рухом є утрудненим. Цей факт саме і пояснює дисперсію та вибирання ультразвуку в газах.

У зв'язку з математичною громіздкістю методу доцільно відшукати більш простий засіб розв'язання проблеми. Ми опишемо такий спрощений метод, який ілюструє можливості використання штучних засобів при певних формах потенціалу<sup>1</sup>.

Будемо розглядати хвильове рівняння

$$\left[ -\frac{h^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{h^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 + V(x, y) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (52.73)$$

де  $V(x, y) = C e^{-a(y-x)}$ .

Запровадимо енергію  $V_0 = C e^{-ay}$ , яка описує взаємодію падаючого атома з молекулою при відсутності коливань останньої, і різницю

$$V(x, y) - V_0(y) \quad (52.74)$$

розглядатимемо як мале збурення.

Основне рівняння розв'язується методом варіації параметрів

$$\Psi = \sum_p a_p(t) \psi_p^0, \quad (52.75)$$

де

$$\psi_p^0 = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_x + E_y)t} \varphi_p(x) \chi_p(y) \quad (52.76)$$

є розв'язком «незбуреного рівняння»

$$\left[ -\frac{h^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{h^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 + V_0(y) \right] \psi^0 = i\hbar \frac{\partial \psi^0}{\partial t}. \quad (52.77)$$

Для простоти застосування теорії збурень ми можемо уявити, що при  $y = D$  існує потенціальна стіна (тоді ми матимемо задачу з дискретним спектром) і в кінці перейти до границі  $D \rightarrow \infty$ . Як легко бачити, функції  $\varphi_n(x)$  і  $\chi_n(y)$  задовольняють рівнянням

$$-\frac{h^2}{2M} \frac{d^2 \varphi_n}{dx^2} + \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 \varphi_n(x) = (E_x)_n \varphi_n(x) \quad (52.78)$$

$$-\frac{h^2}{2m} \frac{d^2 \chi_n}{dy^2} + V_0(y) \chi_n(y) = (E_y)_n \chi_n(y). \quad (52.79)$$

<sup>1</sup> А. Е. Глауберман, ЖЭТФ, 23, 182 (1952).

Перше рівняння є рівнянням для лінійного гармонічного осцилятора, і функції  $\varphi_n$  та власні значення  $(E_x)_n$ , таким чином, добре відомі. Друге рівняння легко перетворити підстановкою

$$z = \frac{2B}{a} e^{-1/2 ay}, B = \frac{2m}{\hbar^2} C. \quad (52.80)$$

Тоді одержимо

$$\frac{d^2 \chi_n(z)}{dz^2} + z^{-1} \frac{d\chi_n(z)}{dz} - \left(1 - \frac{k_n^2}{z^2}\right) \chi_n(z) = 0, \quad (52.81)$$

де

$$k_n^2 = \frac{8m}{a^2 \hbar^2} (E_y)_n. \quad (52.82)$$

Це рівняння є рівнянням Бесселя уявного порядку  $ik_n$  і уявного аргументу. Розв'язок його відомий:

$$\chi_n(z) = AK_{ik_n}(z) = A \left\{ \frac{\pi e^{-k_n \pi/2}}{2 \sin ik_n \pi} J_{-ik_n}(iz) - \frac{\pi e^{k_n \pi/2}}{2 \sin ik_n \pi} J_{ik_n}(iz) \right\}.$$

Функції  $K_{ik_n}(z) \rightarrow 0$  при  $y \rightarrow -\infty$  і  $K_{ik_n}(z) \rightarrow \cos(\alpha y + \beta)$  при  $y \rightarrow \infty$ , що відповідає руху атома до молекули з боку  $y > 0$ . Обчислення легко проводяться до кінця і ми одержуємо результати у формі, придатній для порівняння з досвідом<sup>1</sup>.

Закінчуючи на цьому розгляд питань теорії атомних зіткнень, зауважимо, що загальні методи теорії за останні роки збагатилися ідеями, що народилися в квантовій теорії поля та в результаті розвитку варіаційних методів<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> А. Е. Глауберман и В. И. Дорогань, ЖЭТФ, 23, 430(1952).

<sup>2</sup> Ми не можемо обговорювати цих проблем в межах підручника. Вкажемо на книгу Ю. Н. Демкова, Вариационные принципы в теории столкновений, Физматгиз, М. (1958). Зауважимо, що загальна теорія переносу енергії при зітканнях в квазікласичному наближенні була створена Ландау ще у 1932 році. Л. Ландау, Sow. Phys., 1, 41 (1932).

## ЗАКІНЧЕННЯ

### Питання загальної трактовки квантової механіки<sup>1</sup>

Фізика в системі наук про природу займає виключне місце. Особливості фізики є результатом того, що, як говорив С. І. Вавілов<sup>2</sup>, у фізиці фактично зосереджується вчення про найпростіші і найбільш загальні властивості та явища зовнішнього світу. Ця обставина є причиною тісного зв'язку фізики з філософією, характерного для всього багатомікового періоду розвитку цих наук.

Методологічні проблеми фізики були і є зараз проблемами, навколо яких точиться гостра боротьба матеріалізму проти ідеалізму. Сучасна фаза цієї боротьби, початком якої можна вважати рубіж XIX та XX ст., коли народжувалась фізика мікросвіту, є особливою гострою. Саме тому В. І. Ленін уважно стежив за процесом народження так званої «нової фізики». Основні положення діалектико-матеріалістичного розуміння відкриттів фізики мікросвіту, сформульовані В. І. Леніном у книзі «Матеріалізм та емпіріокритицизм»<sup>3</sup>, і дана ним критика ідеалістичного тлумачення нових фізичних даних повністю зберегли свою силу і для сучасного етапу розвитку фізики.

Створення і розвиток квантової механіки зі всіма її глибокими відміннями від теорій класичної фізики поставили проблему тлумачення основних понять квантової механіки і трактовки її в цілому.

Погляди так званої копенгагенської школи, очолюваної Н. Бором, особливо в період, який передував останнім кільком рокам, зводились до ідеалістичної інтерпретації всіх проблем. Ця школа, возводячи в абсолют сучасну форму теорії, наповнювала суб'єктивним змістом  $\psi$ -функцію як характеристику стану частинки. Ця школа замість того, щоб намагатись показати зміст та границі застосування квантової механіки, в тому чи іншому розумінні виходячи за її межі, описує все, включаючи те, що лежить за границями цієї теорії, залишаючись у межах останньої. Незаконна гіперболізація ролі приладу в зв'язку з цим дозволяє філософам-позитивістам, використовуючи погляди копенгагенської школи, легко прийти до суб'єктивізму, до заперечення об'єктивного змісту теорії і зведення її до операціоналістської «процедури», заперечення загальності законів причинності і т. д. Ми не будемо зупинятись на викладі та критиці копенгагенської трактовки квантової механіки<sup>4</sup>, з одного боку, і на обговоренні ряду робіт, зв'язаних з

<sup>1</sup> Трактовка квантової механіки, яка розвивається в цьому розділі, є дискусійною.

<sup>2</sup> С. И. Вавилов, Сб. «Философские вопросы современной физики», изд. АН СССР, М., 1952.

<sup>3</sup> В. И. Ленин, Твори, т. 14.

<sup>4</sup> Стара «копенгагенська» трактовка викладена в книзі В. Гейзенберга «Физические принципы квантовой механики», М.—Л. (1932). Див. також В. Гейзенберг, Философские проблемы атомной физики, М., 1953.

У справі критики ідеалістичних концепцій в квантовій теорії визначна роль належить радянським фізиком Д. І. Блохінцеву, В. А. Фоку, Я. П. Терлецькому, а також філософам І. В. Кузнецову, С. Г. Суворову, М. Е. Омеляновському та іншим.

іншою інтерпретацією, яка має матеріалістичний характер<sup>1</sup>, маючи на увазі, що такими питаннями треба було би займатись окремо. Активне обговорення методологічних питань квантової теорії, яке ведеться у нашій країні, дає змогу відіслати читача до спеціальних дискусійних статей<sup>2</sup>.

Ми сформулюємо в загальних рисах трактовку квантової механіки, з точки зору якої треба, на нашу думку, розглядати всі проблеми.

### Про зміст хвильової функції

З самого початку при побудові математичного апарату квантової механіки і формулюванні основних положень теорії виникає питання, яке вимагає чіткого розв'язання. Питання це зв'язане з фізичною інтерпретацією власних функцій оператора, який відповідає деякій фізичній величині. Зміст питання такий. Якщо при вимірюванні деякої величини, котрій відповідає оператор  $L$ , ми кожний раз одержуємо певне значення  $\lambda$ , то що значить характеристика системи за допомогою відповідної власної функції цього оператора  $\psi(x, \lambda)$ ? Чи це означає, що в результаті вимірювання стан системи став таким, що його треба описувати функцією  $\psi(x, \lambda)$ , чи, навпаки, слід вважати, що до вимірювання стан був такий, що його слід описувати цією функцією.

Сама математична схема квантової механіки, на перший погляд, не містить у явній формі відповіді на це питання. У зв'язку з цим досить поширене невірне уявлення, яке зводиться до прийняття першого з двох альтернативних тлумачень. Це невірне тлумачення, при певній радикалізації, приводить до твердження про так звану «редукцію» хвильових пакетів.

Розглянемо стан системи, який описується функцією  $\psi(x)$ , і розкладемо  $\psi(x)$  у ряд за повною ортонормованою системою власних функцій  $\psi(x, \lambda)$  деякого оператора  $L$  (будемо для простоти припускати дискретність спектра власних значень оператора  $L$ )

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi(x, \lambda_n). \quad (1)$$

Якщо тепер над системою виконане вимірювання величини  $L$ , яке дало певне значення  $\lambda_k$ , то за першим тлумаченням після вимірювання ряд (1) редукується до одного члена з  $n = k$ . З другої точки зору, ніякої «редукції» немає, а після вимірювання стан системи описується деякою функцією  $\psi(x)$ , яка, в свою чергу, може бути представленою розкладом типу (1), але з іншими коефіцієнтами. Ми приймаємо як основу саме таке тлумачення<sup>3</sup>. Розглянемо, в зв'язку з цим, відому дискусію А. Ейнштейна та Н. Бора<sup>4</sup>. Нехай дві частинки 1 та 2 беруть участь у зіткненні. Стан їх до зіткнення (в початковий момент часу) описується функцією

<sup>1</sup> Л. де Бройль, Д. Бом, Ж. Вижье, І. Фен'єш та інші, див. Вопросы причинности в квантовой механике, сб. ИЛ, М., (1955); Д. Бом, Причинность и случайность в современной физике, ИЛ, М. (1959).

<sup>2</sup> Див. Философские вопросы современной физики, Изд. АН СССР, М., 1952. Философские вопросы современной физики, Госполитиздат, М. (1958).

Треба мати на увазі, що філософські позиції лідерів копенгагенської школи за останні роки дещо змінились. Як свідчить В. А. Фок, позиції Н. Бора зараз відмінні від чисто позитивістської трактовки квантової теорії (Див. В. А. Фок, УФН, XII, 464 (1957)).

<sup>3</sup> В цьому аспекті розглядається питання і в книзі Л. Ландау і Е. Лифшица, Квантовая механика, див. § 7.

<sup>4</sup> Див. УФН, XVI, в. 4 (1936).

$$\Psi^0(x_1, x_2) = \psi_1^0(x_1) \psi_2^0(x_2). \quad (2)$$

Після зіткнення, після того, як пройшов досить довгий час, хвильову функцію системи позначимо  $\Psi(x_1, x_2)$ . Вона, у згоді з теоремою Неймана<sup>1</sup>, вже не матиме мультиплікативної форми. Розкладемо її в ряд за власними функціями деякого оператора величини  $L$ , яка може бути виміряна для частинки 1:

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{\lambda} \varphi(x_2, \lambda) \psi(x_1, \lambda), \quad (3)$$

де  $\varphi(x_2, \lambda)$  є амплітудою розкладу.

Виконаємо тепер вимірювання величин  $\lambda$  на першій частинці. Якщо в результаті вимірювання ми одержимо значення  $\lambda_k$ , то це, за першим з двох обговорених вище тлумачень, веде до редукції:

$$\Psi(x_1, x_2) \rightarrow \varphi(x_2, \lambda_k) \psi(x_1, \lambda_k). \quad (4)$$

Отже, як наслідок випливає, що, незважаючи на те, що частинки давно перестали взаємодіяти, вимірювання, виконане над одною з них, веде до зміни стану другої.

Суб'єктивістське пояснення Бора зводиться до того, що поняття стану ототожнюється з «відомостями про стан», а якщо відмовитись від об'єктивного змісту хвильової функції, то ніякого парадокса нібито не виникає<sup>2</sup>.

Якщо описану схему досліду прийняти буквально, тобто при розгляді рівнянь

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 \Psi - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \Psi - i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0, \quad t < t_1 \quad (5)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 \Psi - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \Psi + U(x_1, x_2, t) \Psi - i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0, \quad t_1 < t < t_2 \quad (6)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 \Psi - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \Psi - i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0, \quad t > t_2 \quad (7)$$

постулювати повну відсутність взаємодії при  $t > t_2$ , то останні два рівняння жодного зв'язку між собою не мають, бо припинення існуючої взаємодії в скінченний час можливе лише при порушенні стану системи — запровадження екранів тощо, у всякі рази коли не розглядаються сили зі скінченим радіусом дії, і тоді міркування Ейнштейна не матимуть місця (до цього випадку не матиме відношення і теорема Неймана).

Якщо ж цю схему прийняти як ідеалізацію і вимагати існування єдиної хвильової функції для всіх  $t$ , то розв'язок рівняння (6) виступає як початкова умова для розв'язків рівняння (7). Таким чином, необхідність «зшивання» розв'язків приводить до дійсного врахування взаємодії при  $t > t_2$ , взаємодії, так чи інакше згасаючої з часом. Немультіплікативність розв'язку просто виражає факт наявності взаємо-

<sup>1</sup> J. v. Neuman, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik.

<sup>2</sup> Конкретний приклад Ейнштейна (див. А. Эйнштейн, Б. Подольский и Н. Розен, УФН, XVI, 440 (1936)) мав на меті довести неповноту квантової механіки як теорії в межах її чинності. Див. И. Д. Блохинцев, Основы квантовой механики, § 129. Критична аргументація І. Д. Блохинцева на користь повноти квантової механіки є вірною, але розв'язання парадокса Ейнштейна в цілому у зв'язку з прийнятою І. Д. Блохинцевим концепцією «ансамблів» не може бути нами прийнятою.



дії частинок при  $t > t_2$ . Це уточнення не знімає, однак, парадокса, оскільки коли б при згасаючій взаємодії (третій етап) можна було б при різній інтенсивності цієї взаємодії, виконуючи вимірювання над одною з частинок, визначити з однаковим ступенем точності стан іншої частинки, парадокс мав би місце<sup>1</sup>.

В дійсності, парадокс не має місця завдяки відсутності «редукції». При  $t > t_2$  хвильова функція системи може бути представлена у вигляді

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{\lambda_1, \lambda_2} c(\lambda_1, \lambda_2) \psi_1(x_1, \lambda_1) \psi_2(x_2, \lambda_2), \quad (8)$$

або, що те саме,

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{\lambda} \varphi(x_2, \lambda) \psi(x_1, \lambda), \quad (9)$$

де  $\psi(x, \lambda)$  — власні функції оператора  $L$ , а  $\varphi(x, \lambda)$  не є власною функцією цього оператора і, взагалі кажучи, може не бути власною функцією будь-якого оператора механічної величини. Вимірювання величини  $L$  на одній з частинок (2) не редукує пакета до добутку  $\varphi(x_2, \lambda) \psi(x_1, \lambda)$ . Після вимірювання функція системи знову описується рядом типу (8) або (9), але з іншими амплітудами.

Саме відкинення невірного уявлення про редукцію пакетів, зв'язаного з невірним тлумаченням власних функцій операторів фізичних величин, разом з уточненням питання про взаємодію, вказує шлях для точного розв'язання парадокса Ейнштейна.

### Статистична трактовка квантової механіки

Статистичний характер квантової механіки, імовірнісна форма її передбачень, особливість ряду її положень, таких, як нерівності Гейзенберга, потребують спеціальної трактовки. Природа статистичності квантової механіки не в тому, що мікроскопічна частинка і макроскопічний прилад, який взаємодіє з нею, утворюють одне ціле, як уважав Бор. Як ми вже вказували, в копенгагенській концепції роль приладу є гіперболізована. Факт неперервного переходу при певних умовах квантових закономірностей в класичні підкреслює незаконність цієї гіперболізації.

Приймемо, передусім, положення про те, що хвильова функція у квантовій механіці як характеристика стану частинки дає реальний об'єктивний опис стану окремої мікрочастинки в сенсі квантової механіки і в межах її чинності. Для з'ясування того, як саме треба розуміти  $\psi$ -функцію як об'єктивну характеристику стану окремої мікросистеми у зв'язку зі статистичним характером теорії, та для розуміння самої природи цієї статистичності треба в тому чи іншому сенсі зробити крок за межі квантової механіки. Цей крок зараз можна зробити, оскільки ми маємо уявлення про процеси, що лежать явно за межами квантової механіки. Ми обмежимо зараз обговорення нерелятивістською квантовою механікою.

Нагадаємо, передусім, що основні постулати квантової механіки, на яких побудована ця повна і несуперечлива теорія, що дала блискучі

<sup>1</sup> Див. для порівняння А. Д. Александров, ДАН СССР, 74, 253 (1952). В цій роботі, як нам здається, переоцінена роль наявності тої чи іншої взаємодії в зв'язку з парадоксом Ейнштейна.

результати і згоду з дослідом, є узагальненням певних дослідних фактів. Статистична гіпотеза Борна і саме рівняння Шредингера є цими узагальненнями. Статистичний характер опису стану так званої вільної частинки в квантовій механіці треба розуміти так, що задача про вільну мікрочастинку є, в дійсності, задачею про не вільну мікрочастинку. Це задача про частинку в деякій мікрообстановці, яка явно не присутня в рівняннях квантової механіки, в рівнянні Шредингера. Будемо розрізняти цю мікрообстановку і поля і взаємодії, явно враховані через відповідну потенціальну енергію в операторі Гамільтона. Таким чином, задача про вільну частинку в квантовій теорії має лише той зміст, що ми розглядаємо випадок відсутності, будемо говорити, класичних полів (макрообстановка) ( $U = 0$ ), але, в дійсності, мікрочастинка взаємодіє з мікрообстановкою і задача лише формулюється в термінах, що стосуються поняття вільної частинки класичної фізики.

У цьому розумінні мікрообстановка відіграє роль оточення класичної статистичної фізики. Аналогія між класичною статистикою Гіббса та статистичністю квантової механіки не повинна розумітись буквально і повно. Мікрооб'єкти за своєю природою якісно відрізняються від макроскопічних систем класичної статистики; мікрообстановка це «термостат», якісно відмінний від термостату статистики Гіббса.

Квантова механіка як теорія, у якій явно виступає корпускулярно-хвильовий дуалізм, формулюється все-таки як теорія, у якій центр ваги лежить в корпускулярних уявленнях. Тому цілком виправданим є формулювання нашої трактовки в корпускулярних термінах. Підкреслимо, що «корпускулярна» форма трактовки не є принциповою. Майбутня теорія може в іншій формі, в разі потреби, відбити суть цієї трактовки.

Підкреслюючи аналогію із статистикою Гіббса, ми можемо твердити, що при певній «слабкості» зв'язку частинки з її мікрообстановкою виконуються умови існування «кінетичної функції розподілу»  $\psi(x, t)$ . Можна вважати, що в певних випадках умова існування цієї «функції розподілу» не виконується. Запроваджуючи для хвильової функції  $\psi(x, t)$  назву кінетичної функції розподілу, ми маємо на увазі лише аналогію в статистичних ролях хвильової функції і класичної кінетичної функції розподілу, а не аналогію в законах еволюції. У законах еволюції, як ми бачили, аналогом кінетичних функцій розподілу виступають статистичні оператори комплексів частинок і це має зовсім інший зміст.

Продовжуючи міркування, ми можемо розглядати рівняння Шредингера як рівняння для «кінетичної функції розподілу»  $\psi(x, t)$ . «Мікро-термостат», про який йде мова, саме лежить за межами квантової механіки, але внутрішньо відображений в ній через статистичну природу теорії. Що можна розуміти під мікрообстановкою? Розвиток сучасної теорії квантованих полів та нові експериментальні дані (лембівський зсув тощо) дозволяють припустити, що мікрообстановкою є фізичний вакуум зі всіма своїми особливостями.

Говорячи про те, що аналогія між класичною статистикою і статистичністю квантової механіки не є повною, що ми маємо справу з суттєвими якісними відмінностями, ми маємо на увазі таке. При побудові класичної статистики ми завжди мовчки приймаємо, що закони взаємодії (слабкої) між екземплярами макросистеми є тої самої природи, що і закони взаємодії, які діють всередині самої системи. Ця якісна однаковість законів є суттєвою умовою.

У квантовій теорії положення інше. Електрон це не частинка класичної фізики і взаємодія електронів між собою, наприклад, може бути якісно зовсім іншою, ніж взаємодія електрона зі своєю мікрообстанов-

кою. Якщо в цій останній відіграють роль фізичні властивості вакууму, то можна, разом з Френкелем<sup>1</sup>, пояснити «регенеративний» рух електрона, коли він, взаємодіючи з віртуальними парами вакууму, аннігілює з позитронами і виникає (електрони тотожні) як електрон, що входив до складу цієї пари. У зв'язку з цим можна відчуті суть проблеми, коли ми за допомогою поняття про «координати» електрона, яке створене класичною фізикою, будемо опис руху електрона. Цей «регенеративний» рух електрона безпосередньо зв'язаний з особливостями релятивістської квантової механіки, у якій, внаслідок цього руху, виступає спін електрона і формально проявляється мікрошвидкість (Zitterbewegung). Вимога релятивістської інваріантності має глибокий зміст і, зокрема, в певній мірі (не повно) виводить взаємодію з вакуумом (мікрообстановкою квантової механіки) з-за куліс на авансцену<sup>2</sup>.

Своєрідність рівняння, яке визначає «функцію розподілу»  $\psi(x, t)$ , тобто рівняння  $H\psi - ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0$ , та наявність особливих співвідношень між дисперсіями некомутуючих величин, зокрема нерівностей Гейзенберга, є проявом якісних відмін у природі самих мікрочастинок та мікрообстановки і характеру взаємодії між останніми від класичних. Зауважимо, що співвідношення Гейзенберга оперують з величинами  $\sqrt{(x - x)^2}$  та  $\sqrt{(p_x - p_x)^2}$ , які не мають індивідуального змісту, а лише статистичний, якщо мова йде про співвідношення, що впливають з апарату квантової механіки. Нерівності, які впливають з уявних експериментів і формулюються за допомогою індивідуальних відхилень, є додатковими відносно до квантової механіки і їх можна було би, як пропонує Омеляновський, на відміну від нерівностей Гейзенберга, що впливають з квантової механіки, називати співвідношеннями Гейзенберга—Бора<sup>3</sup>.

У цій першій і основній статистичній проблемі квантової механіки можуть виникати питання, у певній мірі зовнішньо аналогічні проблемам класичної статистики, — встановлення умов існування хвильової функції і навіть певного аналога  $H$ -теореми по відношенню до закону еволюції хвильової функції з часом, який повинен співпадати з хвильовим рівнянням.

Принципально іншим питанням є статистична проблема змішаних станів, що описуються статистичними операторами. Як ми вже зазначали, тут ми маємо звичайну проблему Гіббса.

Відзначимо, нарешті, таке. Саме тому, що статистична основа в квантовій механіці є іншої природи і більш глибокою, ніж у класичній теорії, ми маємо таке положення, що імовірність певних значень величин повного набору визначається не самою хвильовою функцією  $\psi(x, t)$ , а квадратом модуля  $|\psi(x, t)|^2$ .

У певному сенсі це означає, що хвильова функція має більш багатий зміст, ніж звичайна кінетична функція розподілу. Дійсно, ми знаємо, що для вимірювання різних величин в квантовій механіці потрібні різні вимірювальні досліди, і відповідні статистичні ансамблі результатів вимірювання, якщо про такі говорити, є різними. У класичній механіці це не є необхідним.

Знання функції  $\psi(x, t)$  дає можливість переходити від одного статистичного ансамблю значень деякої величини до іншого ансамблю

<sup>1</sup> Я. И. Френкель, УФН, ХСVII, 69 (1952).

<sup>2</sup> Див. А. Е. Глауберман, Ученые записки Львов. университета, серия физ.-мат. XXII, 105 (1953).

<sup>3</sup> М. Э. Омеляновский, Вопросы философии, № 1, 203 (1954).

значень іншої величини (канонічне перетворення) і таким способом зв'яже різні ансамблі.

Функція  $\psi(x, t)$  через квадрат модуля  $|\psi|^2$  дає розподіл імовірностей в даному ансамблі результатів вимірювання, а з другого боку, сама функція  $\psi(x, t)$  визначає зв'язок між різними ансамблями.

Розвинена трактовка має багато спільних рис з трактовкою квантової механіки, висунутою Бомом<sup>1</sup>, але і істотно відрізняється від неї, бо не має рис радикальності в механічному розумінні<sup>2</sup>. Немає потреби, у всякому разі зараз, будувати спеціальний апарат математичного оформлення цієї трактовки, бо в рамках нашого курсу це є спосіб розуміння бездоганного апарату квантової механіки, викладеного раніше.

У сучасній теорії квантованих полів висловлені ідеї мають безпосереднє застосування. Корінна проблема в квантовій теорії поля є, очевидно, спорідненою з квантовомеханічною. Незадовільною є постановка питання, у якій розглядаються «вільні» — невзаємодіючі поля і лише на другому етапі запроваджується «взаємодія». Зразу треба мати справу з взаємодіючими полями<sup>3</sup>.

### Межі застосування квантової механіки

Для того, щоб накреслити орієнтовно границі області застосування квантової механіки, пригадаємо відзначені раніше її особливості. Квантова механіка, як і класична, є, передусім, механікою систем зі скінченною кількістю степенів вільності. У зв'язку з цим ми можемо твердити, що квантова механіка не може охопити системи взаємодіючих частинок, які рухаються зі швидкостями, що лежать у релятивістській області. У релятивістській області для опису системи частинок треба квантовим чином розглядати одночасно частинки і електромагнітне поле, стан якого визначається нескінченною кількістю степенів вільності.

Процеси з взаємним перетворенням частинок: породження і аннігіляція пар, радіоактивний  $\beta$ -розпад, розпади мезонів і гіперонів, всі ці явища вже не мають нічого спільного з механікою системи частинок, бо і число і природа частинок змінюються.

При великих енергіях зникає відміна між частинками, з якими мала справу квантова механіка (з масою спокою  $m_0 \neq 0$ ), і такими об'єктами, як фотони, які ми фактично розглядали як квазічастинки — як носії корпускулярних властивостей полів. Коли енергії стають того ж порядку, що і енергія спокою частинок, вони всі починають поводити себе як квазічастинки — взаємно перетворюються, зникають і народжуються. Отже, у цій суттєво немеханічній області квантова механіка повинна бути заміненою квантовою теорією полів, розвиток якої, незважаючи на ряд великих труднощів, невпинно продовжується.

Нова теорія, придатна для розгляду систем з безконечною кількістю степенів вільності, охопить квантову механіку як частинний випадок.

<sup>1</sup> D. Bohm, Phys. Rev., 85, 166, 180 (1952).

<sup>2</sup> Викладена трактовка була сформульована в лекціях з квантової механіки нами ще в 1949 році і викладена на філософському семінарі фізико-математичного факультету Львівського університету в квітні 1950 р.

<sup>3</sup> Див. Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, стр. 139. Див. також А. Е. Глауберман, Уч. зап. Львовского университета, серия физ.-мат., XXVII, 105 (1953). До подібних же висновків приходять І. Д. Блохинцев, див. Философские вопросы современной физики, М., 1952, стр. 395; Ж. Вассель, див. Вопросы причинности в квантовой механике, стр. 130 та ін.

## МАТЕМАТИЧНІ ДОДАТКИ

### № 1. Про теорію гільбертових просторів

У матричному представленні квантової механіки матриці Борна—Гейзенберга є нескінченними і їх можна розглядати як оператори, що відображають простір з нескінченним числом вимірів самого на себе. З другого боку, всяка функція неперервних змінних і, зокрема, хвильова функція квантової механіки  $\psi(x)$  може бути представлена вектором функціонального простору, число вимірів якого теж нескінченне. Оператори, що діють на хвильові функції і перетворюють їх у інші функції, викликають відображення цього простору самого на себе. Саме ця аналогія, на яку вказував ще Гільберт, лежить в основі доказу еквівалентності методу Шредінгера і матричної механіки Борна—Гейзенберга.

Між двома цими просторами є відміна. Матриці Гейзенберга діють в просторі, число вимірів якого є зліченим, а функціональний простір має потужність континууму. Ця відміна, однак, є більш уявною, ніж дійсною.

#### Інтеграл Лебега

Для того, щоб скласти уявлення про теорію функціональних гільбертових просторів, зручно оперувати з так званим інтегралом Лебега. Інтеграл Лебега існує для всякої обмеженої функції, в той час коли звичайний означений інтеграл (Рімана) існує при задоволенні ряду умов, що накладаються на функцію.

Побудова інтеграла Лебега спирається на поняття міри точкової множини. Розглянемо множину точок на відтинку  $a \leq x \leq b$ . Якщо множина заповнює інтервал  $a \leq x \leq \beta$ , який лежить всередині відтинку  $(a, b)$ , то за міру цієї множини приймають довжину  $\beta - a$ . Якщо множина заповнює скінченну, або злічену сукупність інтервалів, що не перетинаються, то її називають відкритою, а множину, що залишається після вилучення відкритої множини з відтинку  $a \leq x \leq b$ , — замкненою.

За міру відкритої множини приймають суму довжин інтервалів, що входять до її складу, а мірою замкненої множини вважають різницю між довжиною відтинку  $(a, b)$  і мірою вилученої відкритої множини.

Умовимось говорити, що множина  $A$  покриває множину  $B$ , якщо всі точки  $B$  належать до  $A$  (коли  $B$  є частиною  $A$ ). Будемо називати зовнішньою мірою множини  $A$  точну нижню границю мір всіх відкритих множин, що покривають її. Внутрішньою мірою вважатимемо — точну верхню границю мір замкнених множин, які покриваються множиною  $A$ . Можна довести, що внутрішня міра не перевищує зовнішньої. Множина зветься вимірною, коли співпадають її зовнішня та

внутрішня міри. Поняття міри точкової множини, розташованої на відтинку, узагальнює поняття довжини, відповідно поняття міри поширюється на точкові множини, розташовані у багатовимірних просторах, де воно виступає як узагальнення відповідних «обсягів».

Множина з мірою, рівною нулеві, — це множина, яку можна покрити відкритими множинами як завгодно малої міри. Якщо говорять, що деяка властивість має місце *майже всюди*, це означає, що вона може не мати місця лише на множині з мірою нуль. Міру множини  $A$  ми будемо записувати як  $\mu A$ .

Після короткого вступу з теорії множин перейдемо до визначення інтеграла Лебега.

Звичайне визначення інтеграла є

$$\int_a^b f(x) dx = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \sum_{k=1}^n f(\xi_k) (x_k - x_{k-1}), \quad (д. 1.1)$$

де  $\lambda$  — максимальна різниця з  $(x_k - x_{k-1})$ , а  $\xi_k$  — деякі середні точки інтервалів  $(x_k, x_{k-1})$ , як це показано на рис. 44.

Наближена рівність

$$\int_a^b f(x) dx \approx \sum_{k=1}^n f(\xi_k) (x_k - x_{k-1}) \quad (д. 1.2)$$

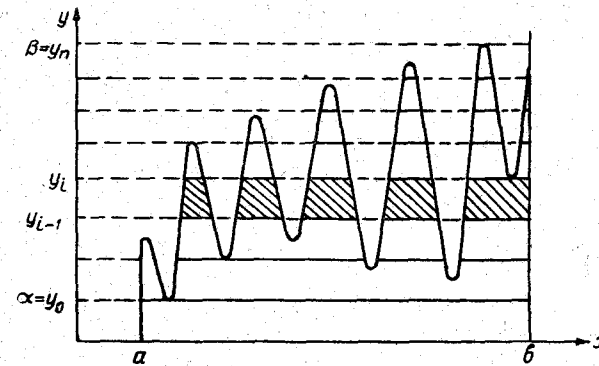


Рис. 45.

Приймемо за основи цих «прямокутників» сторони, що лежать на верхньому краю смуги ( $y = y_i$ ). Сума відповідних площ приблизно дорівнює добутку висоти  $(y_i - y_{i-1})$  на суму довжин основ.

У кожній точці основи  $f(x) \geq y_i$ , так що суму основ можна вважати множиною значень  $x$ , у яких  $f(x) \geq y_i$ , а суму довжин основ як міру цієї множини. Площа частини фігури, яка лежить в смугі  $y_{i-1} < y < y_i$  наближено дорівнює  $\mu_i (y_i - y_{i-1})$ , а площа всієї фігури  $\approx \mu_0 y_0 +$

$$+ \sum_{i=1}^n \mu_i (y_i - y_{i-1}).$$

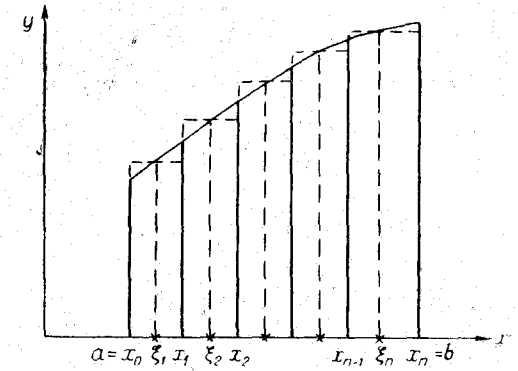


Рис. 44.

Якщо границя

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \left\{ \mu_0 y_0 + \sum_{i=1}^n \mu_i (y_i - y_{i-1}) \right\}, \quad (\text{д. 1.3})$$

де  $\lambda = \max (y_i - y_{i-1})$ , існує, то ця границя зветься інтегралом Лебега функції  $f(x)$  на відтинку  $(a, b)$ .

Узагальнюючи пророблену побудову на функції, не обов'язково неперервні, ми маємо, що інтеграл Лебега визначається так:

$$\int_a^b f(x) dx = \lim_{\max(y_i - y_{i-1}) \rightarrow 0} \left\{ \mu_0 y_0 + \sum_{i=1}^n \mu_i (y_i - y_{i-1}) \right\}, \quad (\text{д. 1.4})$$

де  $\mu_i$  — міра множини значень  $x$ , для яких  $f(x) \geq y_i$ , а  $a = y_0$  та  $\beta = y_n$  числа, між якими лежать всі значення  $f(x)$ .

Аналогічно визначається інтеграл Лебега для функцій багатьох змінних. Можна довести, що інтеграл Лебега від обмеженої функції завжди існує.

Ми припускали, що для довільного  $C$  множина значень  $x$ , для яких  $f(x) \geq C$ , вимірна. Інакше інтеграл Лебега губить зміст. У зв'язку з тим, що коли існує інтеграл у звичайному розумінні, він співпадає з інтегралом Лебега, ми вживаємо звичайні позначення інтеграла. Інтеграл Лебега можна визначити і для необмеженої функції. Основні властивості звичайного інтеграла Рімана мають місце і для інтеграла Лебега. Інтеграл Лебега як від дійсної, так і від комплексної функції завжди абсолютно збіжний<sup>1</sup>.

#### Збіжність у середньому

Розглянемо сукупність функцій, що набирають комплексні значення, визначені майже всюди в скінченній області  $\Omega$   $m$ -мірного евклідового простору, які є квадратично інтегровальними, і умовимось вважати, що дві функції збігаються, коли вони збігаються майже всюди в  $\Omega$ . Будемо говорити, що послідовність квадратично інтегровальних у  $\Omega$  функцій  $\varphi_n(p)$  збігається в середньому до квадратично-інтегровальної функції  $\varphi(p)$ , коли

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{\Omega} |\varphi_n(p) - \varphi(p)|^2 d\Omega = 0. \quad (\text{д. 1.5})$$

Якщо  $\varphi_n(p)$  в  $\Omega$  рівномірно збігається до  $\varphi(p)$ , то  $\varphi_n(p)$  збігається до  $\varphi(p)$  також і в середньому, але зворотне невірне. Послідовність, яка збігається в середньому, може збігатись нерівномірно і може не збігатись ні в одній точці. Можна довести, що послідовність функцій не може збігатись в середньому до двох різних функцій. Нехай  $\varphi_n(p)$  збігається в середньому до  $\varphi(p)$ . Маємо<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} |\varphi_k(p) - \varphi_n(p)|^2 &= |[\varphi_k(p) - \varphi(p)] - [\varphi_n(p) - \varphi(p)]|^2 \leq \\ &\leq 2|\varphi_k(p) - \varphi(p)|^2 + 2|\varphi_n(p) - \varphi(p)|^2. \end{aligned}$$

Інтегруючи цю нерівність та покладаючи  $n \rightarrow \infty$ ,  $k \rightarrow \infty$ , одержимо

<sup>1</sup> Див. С. Г. Михлин, Прямые методы в математической физике, ГИТТЛ, М.—Л., 1950, гл. I.

<sup>2</sup> Ця нерівність доводиться так:

$$|a \pm b|^2 \leq |a + b|^2 + |a - b|^2 = (a + b)(\bar{a} + \bar{b}) + (a - b)(\bar{a} - \bar{b}) = 2|a|^2 + 2|b|^2.$$

$$\lim_{k, n \rightarrow \infty} \int_{\Omega} |\varphi_k(p) - \varphi_n(p)|^2 d\Omega = 0, \quad (\text{д. 1.6})$$

що є необхідною умовою збіжності  $\varphi_n(p)$  в середньому. Існує теорема Ріса—Фішера, яка доводить, що ця умова є достатньою. Можна довести важливу теорему, яка каже, що коли послідовність збігається в середньому, то середні значення членів послідовності збігаються до відповідного середнього значення граничної функції (під середнім значенням функції  $\varphi(p)$  в області  $\Omega$  ми розуміємо  $\frac{1}{\mu_{\Omega}} \int_{\Omega} \varphi(p) d\Omega$ ). Ця теорема

є важливою для фізики тому, що вимірювання дають не значення величини в точці, а середні значення на малому інтервалі. Математичні методи дають нам можливість наблизитись до шуканої величини в середньому, що практично достатньо.

#### Визначення гільбертового простору

Розглянемо множину функцій, означених у скінченній області  $\Omega$ , таких, що коли множина містить функції  $\varphi(p)$  та  $\psi(p)$ , то вона містить також функцію  $a\varphi(p) + b\psi(p)$ , де  $a$  та  $b$  — довільні комплексні сталі. Такі множини називаються лінійними (лінеали). Наприклад, множина квадратично інтегровальних у  $\Omega$  функцій є лінеалом.

Лінеал називається функціональним гільбертовим простором, якщо кожній парі функцій  $\varphi$  та  $\psi$ , що належать до лінеалу, можна привести у відповідність число  $(\varphi, \psi)$ , яке задовольняє таким аксіомам:

$$A. (a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2, \psi) = a_1(\varphi_1, \psi) + a_2(\varphi_2, \psi),$$

де  $\varphi_1, \varphi_2, \psi$  — елементи лінеалу, а  $a_1$  та  $a_2$  — сталі,

$$B. (\varphi, \psi) = \overline{(\psi, \varphi)},$$

$$C. (\varphi, \varphi) \geq 0,$$

$$D. \text{ якщо } (\varphi, \varphi) = 0, \text{ то } \varphi(p) \equiv 0.$$

Функції, що входять у гільбертів простір, називаються елементами або точками гільбертового простору (Г. П.). Число  $(\varphi, \psi)$  називається скалярним добутком елементів  $\varphi$  та  $\psi$ .

З аксіом А та В випливає, що

$$(\varphi, \lambda\psi) = \lambda(\varphi, \psi), \quad (\text{д. 1.7})$$

де  $\lambda$  — комплексне число. Величина  $(\varphi, \varphi)^{\frac{1}{2}} \geq 0$  зветься нормою елемента  $\varphi$  і позначається так:  $(\varphi, \varphi)^{\frac{1}{2}} = \|\varphi\|$ . Говорять, що задання  $\|\varphi\|$  визначає метрику у Г. П. Поняття норми є узагальненням поняття довжини вектора у звичайному евклідовому просторі. Елемент, норма якого дорівнює одиниці, зветься нормованим.

Як приклад Г. П. візьмемо простір  $L_2(\Omega)$ . Розглянемо множину функцій, визначених майже всюди в  $\Omega$  і квадратично інтегровальних у  $\Omega$ . Ця множина є лінеалом. Визначимо на цьому лінеалі скалярний добуток в такий спосіб:

$$(\varphi, \psi) = \int_{\Omega} \varphi(p) \overline{\psi(p)} d\Omega. \quad (\text{д. 1.8})$$

Цей інтеграл існує, бо з властивостей інтеграла Лебега випливає, що коли  $|f(x)| \leq \varphi(x)$ ,  $\varphi(x)$  — інтегрувальна, то  $f(x)$  — теж інтегрувальна, а тут, як легко бачити,  $|\varphi\psi| \leq \frac{1}{2}(|\varphi|^2 + |\psi|^2)$ .

Запроваджене означення (д. 1.8) задовольняє аксіомам А, В, С. Воно задовольняє також і D, якщо вважати тотожними дві функції, що співпадають майже всюди. Таким чином, визначивши скалярний добуток, ми перетворили лінеал у гільбертів простір  $L_2(\Omega)$ . Ми не маємо змоги більш докладно розвинути теорію і обмежимось викладеним<sup>1</sup>.

## № 2. Нерівність Буняковського — Шварца

Розглянемо дві функції  $f_1$  та  $f_2$ , для яких інтеграл  $\int f_1 f_2 d\tau$  існує і не дорівнює нулю. Нехай  $\mu$  — деяке комплексне число, а  $\nu$  — довільне дійсне число, тоді

$$\int (f_1 - \nu \mu f_2) (f_1 - \nu \mu f_2) d\tau \geq 0. \quad (д. 2.1)$$

Розкриваючи дужки та інтегруючи окремі члени, маємо

$$\int |f_1|^2 d\tau - \nu \mu \int \bar{f}_2 f_1 d\tau - \nu \bar{\mu} \int \bar{f}_1 f_2 d\tau + \nu^2 |\mu|^2 \int \bar{f}_2 f_2 d\tau \geq 0, \quad (д. 2.2)$$

або

$$\int |f_1|^2 d\tau - 2\nu \operatorname{Re} \left[ \mu \int \bar{f}_1 f_2 d\tau \right] + \nu^2 |\mu|^2 \int |f_2|^2 d\tau \geq 0.$$

Одержаний вираз є квадратним трьохчленом відносно  $\nu$ , який задовольняє умові невід'ємності при всіх дійсних значеннях аргументу  $\nu$ , з чого випливає, що його дискримінант недодатний

$$\left\{ \operatorname{Re} \left[ \mu \int \bar{f}_1 f_2 d\tau \right] \right\}^2 - |\mu|^2 \int |f_1|^2 d\tau \cdot \int |f_2|^2 d\tau \leq 0. \quad (д. 2.3)$$

Ця нерівність має місце при будь-якому  $\mu$  і ми можемо покласти

$$\mu = \frac{\left| \int \bar{f}_1 f_2 d\tau \right|}{\int \bar{f}_1 f_2 d\tau}, \quad (д. 2.4)$$

що є можливим, бо, за умовою,  $\int \bar{f}_1 f_2 d\tau \neq 0$ . Тоді  $|\mu| = 1$ . Далі, при нашому виборі  $\mu$ , величина

$$\mu \int \bar{f}_1 f_2 d\tau = \left| \int \bar{f}_1 f_2 d\tau \right|$$

є дійсною (додатною) і співпадає зі своєю реальною частиною. Отже,

$$\operatorname{Re} \left\{ \mu \int \bar{f}_1 f_2 d\tau \right\} = \mu \int \bar{f}_1 f_2 d\tau = \left| \int \bar{f}_1 f_2 d\tau \right| \quad (д. 2.5)$$

<sup>1</sup> Див. багато разів цитовану книгу Неймана. Математичний виклад питань теорії гільбертових просторів і теорії операторів в них можна знайти, наприклад, в книзі Ф. Рисса і Б. Секефальви-Надь, Лекції по функціональному аналізу, ИЛ, М. (1954).

і ми приходимо, на підставі (д. 2.3), до нерівності Буняковського—Шварца

$$\left| \int \bar{f}_1 f_2 d\tau \right|^2 \leq \int |f_1|^2 d\tau \int |f_2|^2 d\tau. \quad (д. 2.6)$$

Зауважимо, що коли  $\int \bar{f}_1 f_2 d\tau = 0$ , ця нерівність очевидна.

## № 3. Поліноми Чебишева—Ерміта

Поліномами Чебишева—Ерміта називаються поліноми, які є розв'язками рівняння

$$\frac{d^2 F}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dF}{d\xi} + 2nF = 0. \quad (д. 3.1)$$

При цілому  $n$  вони позначаються  $H_n(\xi)$ . Покажемо передусім, що поліном Чебишева—Ерміта може бути представлений у формі

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \quad (д. 3.2)$$

(див. (8.38)). Легко бачити, що вираз у правій частині (д. 3.2) є поліномом, старший член якого  $(2\xi)^n$ . Оскільки рівняння (д. 3.1) має лише один розв'язок у вигляді полінома, то нам залишається довести, що (д. 3.2) задовольняє рівняння (д. 3.1).

Покажемо це в такий спосіб. Функція  $y = e^{-\xi^2}$  задовольняє рівнянню

$$y' + 2\xi y = 0.$$

Диференціюючи це рівняння  $n+1$  раз, одержимо

$$z'' + 2\xi z' + (2n+2)z = 0, \quad z = y^{(n)} = \frac{d^n y}{d\xi^n}.$$

Поклавши тепер

$$w = e^{\xi^2} z = e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2},$$

одержимо для  $w$  рівняння

$$w'' - 2\xi w' + 2nw = 0, \quad (д. 3.3)$$

що й треба було довести.

Продиференціюємо тепер по  $\xi$  рівняння для поліномів Ч. Е (д. 3.1):

$$\frac{d^2 H_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n}{d\xi} + 2nH_n = 0,$$

одержимо

$$\frac{d^2 H_n'}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n'}{d\xi} + (2n-2)H_n' = 0. \quad (д. 3.4)$$

Отже, поліном  $H_n'$  задовольняє тому самому рівнянню, що й  $H_{n-1}$ , і може відрізнитись від  $H_{n-1}$  лише сталим множником. Цей множник визначається з простих міркувань. Оскільки старший член в  $H_n'$  є  $2n(2\xi)^{n-1}$ , а у  $H_{n-1}$  він дорівнює  $(2\xi)^{n-1}$ , маємо рівність

$$\frac{dH_n}{d\xi} = 2nH_{n-1}.$$

З другого боку, диференціюючи вираз (д. 3.2), маємо рівність

$$\frac{dH_n}{d\xi} = 2\xi H_n - H_{n+1}.$$

Звідси, порівнюючи два останні вирази, одержуємо рекурентні формули

$$H_{n+1} - 2\xi H_n + 2n H_{n-1} = 0 \quad (\text{д. 3.5})$$

(див. § 8).

#### № 4. Теорія сферичних функцій

Сферичні функції є розв'язками рівняння

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial Y_l}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y_l}{\partial \varphi^2} + l(l+1) Y_l = 0, \quad (\text{д. 4.1})$$

де ціле число  $l = 0, 1, 2, \dots$  визначає порядок сферичної функції  $Y_l$ . Будемо розв'язувати рівняння (д. 4.1) в такий спосіб.  $Y_l$  буде власною функцією оператора  $m_z$ , коли задовольняються рівняння

$$-i\hbar \frac{\partial Y_l}{\partial \varphi} = m_z Y_l,$$

розв'язком якого є

$$Y_l(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) e^{\frac{im_z}{\hbar} \varphi}.$$

З вимоги однозначності  $Y_l$  випливає, що  $m_z' = mh$  ( $m = 0, \pm 1, \dots$ ) (див. § 5 (5.45), (5.46) та § 13 (13.17)).

Підстановка цього виразу у (д. 4.1) дає рівняння для  $\Theta(\vartheta)$

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \Theta + l(l+1) \Theta = 0,$$

або

$$\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right] - \frac{m^2}{1-x^2} \Theta + l(l+1) \Theta = 0, \quad (\text{д. 4.2})$$

де покладено  $x = \cos \vartheta$ . Особливими точками цього рівняння є  $x = \pm 1$ , бо якщо його розв'язати відносно другої похідної, то коефіцієнти в цих точках обертаються в безмежність.

Якщо розглядати  $l$  як невідомий параметр, то можна довести, що рівняння (д. 4.1) має розв'язок скінченний при  $x = \pm 1$ , лише тоді, коли  $l$  є цілим числом<sup>1</sup>. Таким чином, сферичні функції є єдиним розв'язком рівняння (д. 4.1), що задовольняють умовам, яким повинна задовольняти власна функція оператора  $m^2$  (див. § 13).

Знайдемо розв'язки (д. 4.1) при цілому  $l$ . Розглянемо спочатку випадок  $m = 0$ . Покладемо  $y = (x^2 - 1)^l$ , тоді

$$\frac{y'}{y} = \frac{2lx}{x^2 - 1},$$

або

$$(1-x^2) \frac{dy}{dx} + 2lxy = 0.$$

Продиференціюємо це рівняння  $k+1$  разів по  $x$  та покладемо

$$z = \frac{d^k y}{dx^k} = \frac{d^k}{dx^k} (x^2 - 1)^l.$$

Тоді

$$(1-x^2) \frac{d^2 z}{dx^2} - (2k-2l+2)x \frac{dz}{dx} + (2l-k)(k+1)z = 0. \quad (\text{д. 4.3})$$

Якщо покласти тут  $k=l$ , то одержимо рівняння, яке збігається з (д. 4.2) при  $m=0$ :

$$(1-x^2) \frac{d^2 z}{dx^2} - 2x \frac{dz}{dx} + l(l+1)z = 0. \quad (\text{д. 4.4})$$

Розв'язок такого рівняння, що обертається в одиницю при  $x=1$ , називається поліномом Лежандра  $P_l(x)$ <sup>1</sup> і дорівнює

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (\text{д. 4.5})$$

Зробимо тепер у рівнянні (д. 4.2) підстановку

$$\Theta = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} v.$$

Для функції  $v$  одержимо рівняння

$$(1-x^2) \frac{d^2 v}{dx^2} - (2m+2)x \frac{dv}{dx} + (l-m)(l+m+1)v = 0. \quad (\text{д. 4.6})$$

При іншій підстановці:

$$\Theta = (1-x^2)^{-\frac{m}{2}} w,$$

одержимо, в свою чергу,

$$(1-x^2) \frac{d^2 w}{dx^2} + (2m-2)x \frac{dw}{dx} + (l+m)(l-m+1)w = 0, \quad (\text{д. 4.7})$$

що відрізняється знаком перед  $m$  від (д. 4.6). Обидва рівняння (д. 4.6) та (д. 4.7) є такого типу, як (д. 4.3). Перше з них одержується з (д. 4.3) при  $k=l+m$ , а друге — при  $k=l-m$ . На цій підставі маємо

$$v = c_1 \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l,$$

$$w = c_2 \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} (x^2 - 1)^l.$$

Прирівнюючи вирази для  $\Theta$ , визначені через  $v$  та  $w$ , одержимо

$$c_1 (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l = c_2 (1-x^2)^{-\frac{m}{2}} \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} (x^2 - 1)^l. \quad (\text{д. 4.8})$$

Для того, щоб знайти відношення  $c_1/c_2$ , досить у (д. 4.8) покласти якийсь певне значення  $x$ . Обчислення дає

$$c_1 (l+m)! = c_2 (-1)^m (l-m)!.$$

<sup>1</sup> Див., наприклад, В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. III, ч. 2, § 136, М., ГИТТЛ, (1956).

<sup>1</sup> Див. В. И. Смирнов, *loc. cit.*, § 102.

Якщо обрати

$$c_1 = \frac{1}{2^l l!},$$

то одержимо

$$c_2 = \frac{1}{2^l l!} (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!}. \quad (\text{д. 4.9})$$

Відповідні розв'язки позначають  $P_l^m(x)$ .

Отже, функції<sup>1</sup>

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \frac{(x^2-1)^l}{2^l l!}, \quad (\text{д. 4.10})$$

або

$$P_l^m(x) = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} (1-x^2)^{-\frac{m}{2}} \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} \frac{(x^2-1)^l}{2^l l!} \quad (\text{д. 4.11})$$

є розв'язками рівняння (д. 4.2), скінченними при  $x = \pm 1$ . Останні формули визначають функцію  $P_l^m(x)$  як для додатних, так і для від'ємних  $m$ . Порівняння обох формул дає

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x). \quad (\text{д. 4.12})$$

При  $|m| > l$  вирази (д. 4.10) та (д. 4.11) обертаються в нуль, так що розв'язків з потрібними властивостями немає. Звідси маємо, що при даному  $l$  число  $m$  може приймати такі значення (див. § 13):

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l.$$

Для розгляду деяких властивостей сферичних функцій запишемо формулу Коші

$$f^{(l)}(x) = \frac{l!}{2\pi i} \int \frac{f(z)}{(z-x)^{l+1}} dx \quad (\text{д. 4.13})$$

для похідної  $l$ -го порядку від аналітичної функції і покладемо

$$f(z) = \frac{(z^2-1)^l}{2^l l!}. \quad (\text{д. 4.14})$$

За (д. 4.5) ми можемо тепер записати інтегральну формулу для  $P_l(x)$ :

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l} \frac{1}{2\pi i} \int \frac{(z^2-1)^l}{(z-x)^{l+1}} dz.$$

Запровадимо заміну змінних:

$$\frac{z-x}{z^2-1} = \frac{\zeta}{2},$$

або

$$z = \frac{1}{\zeta} (1 \pm \sqrt{1-2x\zeta + \zeta^2}).$$

Обираючи знак мінус перед радикалом, бо він відповідає  $z = x$  при  $\zeta = 0$ :

$$z \Big|_{\zeta=0} = \frac{x-\zeta}{\sqrt{1-2x\zeta + \zeta^2}} \Big|_{\zeta=0}.$$

<sup>1</sup> Поліноми  $P_l^m(x)$  називають приєднаними поліномами Лежандра (див. § 13)

одержимо після нескладних перетворень

$$\frac{dz}{z-x} = \frac{d\zeta}{\zeta \sqrt{1-2x\zeta + \zeta^2}}$$

і інтеграл набуває вигляду

$$P_l(x) = \frac{1}{2\pi i} \int \frac{1}{\sqrt{1-2x\zeta + \zeta^2}} \frac{d\zeta}{\zeta^{l+1}}, \quad (\text{д. 4.15})$$

звідки, за (д. 4.13),

$$P_l(x) = \frac{1}{l!} \left( \frac{d^l}{d\zeta^l} \frac{1}{\sqrt{1-2x\zeta + \zeta^2}} \right)_{\zeta=0}. \quad (\text{д. 4.16})$$

Ми бачимо, що  $P_l(x)$  є коефіцієнтом у розкладі Тейлора:

$$\frac{1}{\sqrt{1-2xr+r^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) r^l. \quad (\text{д. 4.17})$$

Ця формула є зручною для одержання різних співвідношень для поліномів Лежандра. Диференціюючи (д. 4.17) по  $r$ , одержимо

$$\frac{x-r}{(1-2xr+r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} l r^{l-1} P_l(x); \quad (\text{д. 4.18})$$

домножуючи зараз це рівняння з обох боків на  $r^2$ , а (д. 4.17) — на  $r$  і додаючи результати, будемо мати

$$\frac{r-xr^2}{(1-2xr+r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} l r^l P_{l-1}(x). \quad (\text{д. 4.19})$$

З другого боку, помноживши (д. 4.18) на  $2r$  і додаючи результат до (д. 4.17), маємо

$$\frac{1-r^2}{(1-2xr+r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) r^l P_l(x). \quad (\text{д. 4.20})$$

Сума виразів (д. 4.18) та (д. 4.19) дорівнює помноженому на  $x$  виразу (д. 4.20), тобто

$$\sum_{l=0}^{\infty} r^l (l+1) P_{l+1}(x) + \sum_{l=0}^{\infty} r^l l P_{l-1}(x) = \sum_{l=0}^{\infty} r^l (2l+1) x P_l(x).$$

Прирівнюючи коефіцієнти при однакових степенях  $r$  у цій тотожності, одержимо рекурентну формулу для поліномів Лежандра

$$(2l+1) x P_l(x) = (l+1) P_{l+1}(x) + l P_{l-1}(x). \quad (\text{д. 4.21})$$

Продиференціюємо розклад (д. 4.17) по  $x$  та поділимо результат на  $r$ . Одержимо

$$\frac{1}{(1-2xr+r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} r^l \frac{dP_{l+1}}{dx};$$

помножаючи це на  $1 - r^2$ , матимемо

$$\frac{1 - r^2}{(1 - 2xr + r^2)^{3/2}} = \sum_{l=0}^{\infty} r^l \left( \frac{dP_{l+1}}{dx} - \frac{dP_{l-1}}{dx} \right). \quad (\text{д. 4.22})$$

Порівнюючи одержану формулу з (д. 4.20), можемо записати

$$(2l + 1)P_l(x) = \frac{dP_{l+1}}{dx} - \frac{dP_{l-1}}{dx}. \quad (\text{д. 4.23})$$

Співвідношення (д. 4.21) та (д. 4.23) узагальнюється на сферичні функції  $P_l^m(x)$ . Диференціюючи (д. 4.23)  $m$  разів по  $x$  та домножуючи потім на  $(1 - x^2)^{\frac{m+1}{2}}$ , матимемо<sup>1</sup>

$$(2l + 1)(1 - x^2)^{1/2} P_l^m(x) = P_{l+1}^{m+1}(x) - P_{l-1}^{m+1}(x). \quad (\text{д. 4.24})$$

Диференціюючи рекурентну формулу (д. 4.21)  $m$  разів по  $x$  і домножуючи потім на  $(1 - x^2)^{\frac{m}{2}}$ , одержимо

$$(2l + 1)xP_l^m(x) + (2l + 1)m(1 - x^2)^{1/2}P_l^{m-1}(x) = \\ = (l + 1)P_{l+1}^m(x) + lP_{l-1}^m(x).$$

Заміняючи тут на підставі (д. 4.24)  $(2l + 1)(1 - x^2)^{1/2}P_l^{m-1}$  на  $P_{l+1}^m - P_{l-1}^m$ , одержимо рекурентну формулу для приєднаних поліномів Лежандра:

$$(2l + 1)xP_l^m(x) = (l - m + 1)P_{l+1}^m(x) + (l + m)P_{l-1}^m(x). \quad (\text{д. 4.25})$$

Інтеграл нормування для  $\tilde{P}_l^m(x) = C_{lm}P_l^m(x)$  (див. § 13) має вигляд

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} (\tilde{P}_l^m)^2 dx = 1.$$

Звідси для сталої нормування  $C_{lm}$  маємо

$$\frac{2}{(C_{lm})^2} = \int_{-1}^{+1} [P_l^m(x)]^2 dx.$$

Замінімо квадрат  $P_l^m$  добутком двох рівноправних виразів для  $P_l^m$  (д. 4.10) та (д. 4.11):

$$\frac{2}{(C_{lm})^2} = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{1}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^{+1} \frac{d^{l-m}(x^2-1)^l}{dx^{l-m}} \cdot \frac{d^{l+m}(x^2-1)^l}{dx^{l+m}} dx.$$

Інтегруючи  $l - m$  разів по частинам та маючи на увазі, що

$$\frac{d^{2l}(x^2-1)^l}{dx^{2l}} = (2l)!,$$

<sup>1</sup> На підставі наших формул ми можемо писати

$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x), \quad (m \geq 0).$$

знаходимо

$$\frac{2}{(C_{lm})^2} = \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{(2l)!}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^{+1} (1 - x^2)^l dx.$$

Інтеграл тепер легко береться:

$$\int_{-1}^{+1} (1 - x^2)^l dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(2^l l!)!}{(2l)!}$$

і ми одержуємо остаточно, що

$$C_{lm} = \sqrt{2l+1} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}},$$

а нормовані приєднані поліноми Лежандра мають вигляд:

$$\tilde{P}_l^m(x) = \sqrt{2l+1} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(x). \quad (\text{д. 4.26})$$

### № 5. Деякі властивості узагальнених поліномів Чебишева—Лагерра

Узагальнені поліноми Чебишева—Лагерра, які є розв'язками рівняння

$$x \frac{d^2 Q_p^s}{dx^2} + (s+1-x) \frac{dQ_p^s}{dx} + pQ_p^s = 0, \quad (\text{д. 5.1})$$

можна представити в диференціальній формі (14.17)

$$Q_p^s = \frac{e^x}{x^s} \frac{d^p}{dx^p} e^{-x} x^{s+p}. \quad (\text{д. 5.2})$$

Для доведення цієї формули помножимо формулу (див. (14.16))

$$Q_p^s(x) = (-1)^p \left\{ x^p - \frac{p}{1} (s+p) x^{p-1} + \frac{p(p-1)}{1 \cdot 2} (s+p)(s+p-1) x^{p-2} + \dots + (-1)^p (s+p) \dots (s+1) \right\}$$

на  $x^s e^{-x}$  та перепишемо результат у вигляді

$$x^s e^{-x} Q_p^s = \frac{d^p}{dx^p} (e^{-x}) x^{p+s} + p \frac{d^{p-1}}{dx^{p-1}} (e^{-x}) \frac{d}{dx} x^{p+s} + \\ + \frac{p(p-1)}{1 \cdot 2} \frac{d^{p-2}}{dx^{p-2}} (e^{-x}) \frac{d^2}{dx^2} x^{p+s} + \dots + e^{-x} \frac{d^p}{dx^p} x^{p+s}. \quad (\text{д. 5.3})$$

За формулою Лейбніца для похідної від добутку двох функцій, цей вираз дорівнює

$$x^s e^{-x} Q_p^s(x) = \frac{d^p}{dx^p} e^{-x} x^{s+p}, \quad (\text{д. 5.4})$$

що й треба було довести.

Використаємо тепер теорему Коші і запишемо

$$x^s e^{-x} Q_p^s(x) = \frac{p!}{2\pi i} \int \frac{e^{-z} z^{p+s}}{(z-x)^{p+1}} dz. \quad (\text{д. 5.5})$$



Запроваджуючи заміну змінних

$$t = \frac{z-x}{z},$$

одержимо

$$Q_p^s(x) = \frac{p!}{2\pi i} \int e^{-\frac{xt}{1-t}} \frac{1}{(1-t)^{s+1}} \frac{dt}{t^{p+1}}. \quad (д. 5.6)$$

Але за тою ж теоремою Коші цей вираз дорівнює

$$Q_p^s(x) = \left( \frac{d^p}{dt^p} \frac{e^{-\frac{xt}{1-t}}}{(1-t)^{s+1}} \right)_{t=0}. \quad (д. 5.7)$$

Отже, одержуємо розклад в ряд Тейлора:

$$(1-t)^{-(s+1)} e^{-\frac{xt}{1-t}} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{t^p}{p!} Q_p^s(x). \quad (д. 5.8)$$

Одержана формула є зручною для одержання різних співвідношень між функціями  $Q_p^s$ .

Помножуючи обидві частини цієї формули на  $1-t$ , матимемо

$$(1-t)^{-s} e^{-\frac{xt}{1-t}} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{t^p}{p!} [Q_p^s(x) - p Q_{p-1}^s(x)]. \quad (д. 5.9)$$

З другого боку, вираз, що стоїть в лівому боці цього рівняння, одержується з (д. 5.8) при заміні там  $s$  на  $s-1$ . Пророблюючи це та приврівнюючи члени з однаковими степенями  $t$ , одержимо

$$Q_p^{s-1}(x) = Q_p^s(x) - p Q_{p-1}^s(x). \quad (д. 5.10)$$

В аналогічний спосіб, диференціюючи обидві частини (д. 5.8), одержуємо

$$\frac{dQ_p^s}{dx} = -p Q_{p-1}^{s+1}(x).$$

Диференціюючи (д. 5.9) по  $t$  та записуючи обидві частини при допомозі (д. 5.8) у вигляді рядів, знайдемо

$$s Q_p^s - x Q_p^{s+1} = Q_{p+1}^s - (p+1) Q_p^s,$$

або, після заміни  $s$  на  $s-1$ ,

$$x Q_p^s = (p+s) Q_p^{s-1} - Q_{p+1}^{s-1}. \quad (д. 5.11)$$

Звідси, за допомогою (д. 5.10), маємо рекурентні формули

$$(2p+s+1-x) Q_p^s = Q_{p+1}^s + p(p+s) Q_{p-1}^s. \quad (д. 5.12)$$

На підставі одержаних формул легко вивести співвідношення:

$$x \frac{dQ_p^s}{dx} + s Q_p^s = (p+s) Q_p^{s-1},$$

$$x \frac{dQ_p^s}{dx} + (s-x) Q_p^s = Q_{p+1}^{s-1},$$

$$x \frac{dQ_{p-1}^s}{dx} + (p+s-x) Q_{p-1}^s = Q_p^s, \quad (д. 5.13)$$

$$x \frac{dQ_p^s}{dx} - p Q_p^s = -p(p+s) Q_{p-1}^s.$$

Розглянемо ще обчислення інтегралів типу

$$J = \int_0^{\infty} x^s e^{-x} Q_p^s(x) f(x) dx. \quad (д. 5.14)$$

Використовуючи диференціальне представлення  $Q_p^s$ , перетворимо інтеграл за допомогою інтегрування по частинах  $p$  разів:

$$J = \int_0^{\infty} \frac{d^p}{dx^p} (e^{-x} x^{p+s}) f(x) dx = (-1)^p \int_0^{\infty} e^{-x} x^{p+s} \frac{d^p}{dx^p} f(x) dx. \quad (д. 5.15)$$

Якщо

$$f(x) = e^{(1-a)x},$$

то

$$\int_0^{\infty} x^s e^{-ax} Q_p^s(x) dx = (a-1)^p \int_0^{\infty} e^{-ax} x^{s+p} dx = \frac{(a-1)^p}{a^{s+p+1}} \Gamma(s+p+1). \quad (д. 5.16)$$

Інтеграл вигляду

$$\int_0^{\infty} x^{s+r} e^{-ax} Q_p^s dx$$

при цілому  $r$  одержується диференціюванням (д. 5.16) по параметру  $a$ .

Коли ми покладемо  $f(x) = x^r$ , то одержимо

$$\int_0^{\infty} x^{s+r} e^{-x} Q_p^s(x) dx = (-1)^p r(r-1) \dots (r-p+1) \Gamma(s+r+1). \quad (д. 5.17)$$

Якщо  $f(x)$  — поліном степеня, нижчого від  $p$ , то інтеграл (д. 5.14) перетворюється на нуль. На підставі цього можна знайти інтеграли (д. 5.14) для випадків:

$$f(x) = x^2 Q_p^s(x) = (-1)^p [x^{p+2} - p(s+p)x^{p+1} +$$

$$+ \frac{p(p-1)}{2} (s+p)(s+p-1)x^p + \dots]$$

$$f(x) = x Q_p^s(x) = (-1)^p [x^{p+1} - p(s+p)x^p + \dots] \quad (д. 5.18)$$

$$f(x) = Q_p^s(x) = (-1)^p [x^p + \dots],$$

де невиспані члени є поліномами степеня, нижчого від  $p$ . Одержимо, відповідно,

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{s+2} (Q_p^s)^2 dx = p! \Gamma(s+p+1) \{6p^2 + 6p(s+1) + (s+1)(s+2)\}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{s+1} (Q_p^s)^2 dx = p! \Gamma(s+p+1) (2p+s+1) \quad (\text{д. 5.19})$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^s (Q_p^s)^2 dx = p! \Gamma(s+p+1).$$

Знаючи властивості інтеграла (д. 5.14), можна легко довести, що всі корені полінома  $Q_p^s$  є дійсними і додатними числами<sup>1</sup>. Знання другого інтеграла у (д. 5.19) дозволяє легко запровадити нормовані поліноми Чебишева—Лагерра і обчислити сталу нормування (див. 14.24).

## № 6. Оператори та групи

Ми можемо фізичні величини і оператори, що їх описують, зв'язати з деякими простими групами, або, інакше кажучи, з тими перетвореннями, що їх викликають.

Розглянемо спочатку частинні питання. Нехай ми маємо віртуальне зміщення без деформації  $\delta x$  просторового розподілу функції  $\psi$ . Тоді, після цього, ми знайдемо в точці  $x, y, z$  те значення  $\psi$ , яке раніше було в точці  $x - \delta x, y, z$ . Отже,

$$\delta\psi = -\frac{\partial\psi}{\partial x} \delta x. \quad (\text{д. 6.1})$$

Ми бачимо, що компонента імпульсу  $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  є множенням на  $i\hbar$  оператором цього безмежно малого перетворення. Якщо система складається з  $n$  частинок і відбувається віртуальне зміщення сукупності  $\delta x = \delta x_1 = \delta x_2 = \dots = \delta x_n$ , то відповідна варіація  $\psi$  в конфігураційному просторі буде

$$\delta\psi = -\sum_{i=1}^n \frac{\partial\psi}{\partial x_i} \delta x_i, \quad (\text{д. 6.2})$$

а проекція сумарного імпульсу системи на вісь  $x$  також буде репрезентована диференціальним оператором цього перетворення

$$P_x = -i\hbar \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}. \quad (\text{д. 6.3})$$

Повернемося знов до випадку одної частинки і припустимо, що ми маємо віртуальне обертання  $\delta\theta_x$  навколо осі  $x$ :

$$\delta x = 0, \quad \delta y = -z\delta\theta_x, \quad \delta z = y\delta\theta_x. \quad (\text{д. 6.4})$$

Тоді

$$\delta\psi = -\frac{\partial\psi}{\partial x} \delta x - \frac{\partial\psi}{\partial y} \delta y - \frac{\partial\psi}{\partial z} \delta z = \left( z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi \delta\theta_x. \quad (\text{д. 6.5})$$

<sup>1</sup> Див. напр. В. А. Фок, Начала квантовой механики, ч. II, гл. V, § 4. Взагалі додатки №№ 3, 4, 5 нами дані за цією книгою.

Порівнюючи цей вираз з означенням компоненти  $m_x$  моменту кількості руху, ми бачимо, що  $m_x$  представляється оператором перетворення (д. 6.5), помноженим на  $i\hbar$ . Це визначення загальне і стосується до системи з будь-якої кількості частинок, при умові, що зміна  $\psi$  в конфігураційному просторі заздалегідь обчислена, так само як і у випадку зсуву.

Таким чином, квантова механіка приводить у відповідність кількості руху оператори, що породжують групу зміщень, а моменту кількості руху — оператори, що породжують групу обертань.

Переходячи до більш загальних міркувань, будемо цікавитися групами операцій, які можуть залишити гамільтоніан  $H$  інваріантним. Такими групами в основному є:

1. Група перестановок, тобто обмін положенням в просторі між тотожними частинками. Ця група завжди залишає гамільтоніан  $H$  незмінним.

2. Група обертань та дзеркальних відбивань, яка залишає  $H$  інваріантним лише тоді, коли потенціальна енергія системи володіє відповідною симетрією.

Ці групи належать лише до просторових координат частинок, які складають систему і їх операції (елементи), є лінійними ортогональними підстановками в просторі конфігурацій  $\Gamma$  (осі у звичайному просторі залишаються прямокутними). Вони можуть мати місце (в сенсі інваріантності гамільтоніана відносно них), як у нерелятивістській, так і в релятивістській механіках. Група Лорентца, яка стосується простору і часу (див. розділ 8), залишає інваріантним гамільтоніан Дірака, але не гамільтоніан Шредінгера.

Нехай  $x_1, x_2, \dots, x_n$  — координати конфігураційного простору  $\Gamma$  і нехай  $g$  буде операцією одної з розглядуваних груп.  $g$  визначається системою  $n$  рівнянь

$$x_i' = \sum_{k=1}^n \gamma_{ik} x_k, \quad (\text{д. 6.6})$$

де матриці  $\|\gamma_{ik}\|$  завжди ортогональні. Скорочено можна писати

$$\begin{aligned} x &\rightarrow x' = gx \\ x &= g^{-1}x', \end{aligned} \quad (\text{д. 6.7})$$

де  $x$  означає точку простору  $\Gamma$ , тобто сукупність координат  $x_1 \dots x_n$ . Яке перетворення в функціональному просторі «індукує» елемент  $g$ ?

Узагальнимо міркування, з яких ми починали. Операція  $g$  замінює в просторі  $\Gamma$  точку  $x$  точкою  $x' = gx$  і переносить в той самий час в точку  $x'$  те значення  $\psi$ , яке було в точці  $x$ . Оскільки система координат нерухома, ми одержуємо нову функцію  $\psi'(x)$  і покладемо, за визначенням,

$$\psi(x) \rightarrow \psi'(x) = g\psi(x); \quad (\text{д. 6.8})$$

але тоді, у згоді з наведеним вище,

$$\psi'(x') = g\psi(gx) = \psi(x),$$

або

$$g\psi(x) = \psi(g^{-1}x). \quad (\text{д. 6.9})$$

Таким чином, елементи  $g$  групи  $G$  виступають як оператори, що діють на вектори функціонального простору  $R$  як відображення  $R$  самого на себе, викликані в просторі  $R$  групою  $G$ . Оскільки перетворення

(д. 6.6) еквівалентне перетворенню ортогональних осей в просторі  $\Gamma$ , то розглядувані перетворення є унітарними і залишають незмінним інтеграл  $\int \bar{\psi}_1 \psi_2 d\tau$ :

$$\int \bar{\psi}_1 \psi_2 d\tau = \int \overline{(g\psi_1)} (g\psi_2) d\tau, \quad (\text{д. 6.10})$$

де  $\psi_1$  та  $\psi_2$  — деякі функції з  $R$  і інтегрування ведеться по простору  $\Gamma$ . У лінійності цих операторів можна переконатись безпосередньо. Припустимо тепер, що потенціальна енергія системи

$$V(x) = V(x_1 \dots x_n)$$

залишається інваріантною для всіх операцій  $g$  групи  $G$ . Тоді

$$V(x_1' \dots x_n') = V(gx) = V(x), \quad (\text{д. 6.11})$$

або, згідно з (д. 6.9),

$$gV(x) = V(g^{-1}x) = V(x). \quad (\text{д. 6.12})$$

Говорять, що функції, які задовольняють умові (д. 6.12), симетричні відносно групи  $G$ .

Розглянемо тепер добуток  $V\psi$ , згідно з (д. 6.9),

$$g[V(x)\psi(x)] = V(g^{-1}x)\psi(g^{-1}x) = gV(x)g\psi(x)$$

і якщо умова інваріантності (д. 6.12) має місце, то

$$g[V(x)\psi(x)] = V(x)g\psi(x). \quad (\text{д. 6.13})$$

Більш загально, інваріантність оператора, наприклад, оператора Гамільтона  $H$  відносно операцій  $g$  групи  $G$  може бути записана в такій формі:

$$gH\psi = Hg\psi,$$

або, символічно,

$$gH = Hg, \quad (\text{д. 6.14})$$

тобто оператор Гамільтона  $H$  комутує з оператором  $g$  групи  $G$ . У зв'язку з одержаним результатом формулюється так звана теорема Вігнера<sup>1</sup>. Якщо  $\psi$  є власною функцією оператора  $H$  для власного значення  $E$ , то  $g\psi$  теж буде власною функцією  $H$  для того самого власного значення  $E$ .

З цього твердження випливають важливі наслідки, які ми в різних частинних випадках використовували в нашому курсі, оговорюючи кожний випадок зокрема.

Викладені зараз положення дають основу застосуванню теорії груп у квантовій механіці. Ми не можемо більш послідовно і строго обговорювати ці проблеми і відсилаємо читача до спеціальних монографій<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> E. Wigner, Zs. f. Phys., 43, 524 (1927).

<sup>2</sup> Б. Л. Ван дер Верден, Метод теории групп в квантовой механике, ДНТВУ, Харьков, 1938; Э. Бауэр, Введение в теорию групп и ее приложения к квантовой физике, ОНТИ, М.—Л., 1937. Н. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Leipzig, (1931), 2 изд., Г. Л. Любарский, Теория групп и ее применение в физике, Физматгиз, М., 1958; С. Багавантам, Т. Венкатараюду, Теория групп и ее применение к физическим проблемам, ИЛ, М. (1959).

## № 7. Розв'язання рівняння вигляду $(\Delta + k^2 - U(r))\psi = F(x, y, z)$

Розглянемо рівняння

$$L\psi = F(x, y, z), \quad (\text{д. 7.1})$$

де

$$L = \Delta + k^2 - U(r). \quad (\text{д. 7.2})$$

Нехай функції  $U(r)$  та  $F(x, y, z)$  задовольняють умовам:  $rU(r) \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ ,  $rF \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ . Нам треба знайти розв'язки рівняння (д. 7.1) при граничних умовах

$$\psi \sim r^{-1} e^{ikr} f(\vartheta, \varphi) \quad (\text{д. 7.3})$$

при великих  $r$  та умові скінченності  $\psi$  у всьому просторі.

Розкладемо функції  $\psi$  та  $F$  в ряди по сферичних функціях:

$$F(x, y, z) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l^m(r) P_l^m(\cos\vartheta) e^{im\varphi} \quad (\text{д. 7.4})$$

$$\psi(x, y, z) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} B_l^m(r) P_l^m(\cos\vartheta) e^{im\varphi}. \quad (\text{д. 7.5})$$

Підставляючи ці розклади в рівняння (д. 7.1) і помноживши після цього рівняння на  $P_n^m(\cos\vartheta) e^{-im\varphi}$  та проінтегрувавши по тілесному куту, одержимо:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dB_n^m}{dr} \right) + \left( k^2 - U(r) - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) B_n^m = A_n^m(r), \quad (\text{д. 7.6})$$

або, після підстановки

$$B_n^m(r) = r^{-1} b_n^m(r),$$

$$\frac{d^2}{dr^2} b_n^m + \left( k^2 - U(r) - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) b_n^m = r A_n^m(r).$$

Одержане рівняння є рівнянням в звичайних похідних, загальний вигляд якого

$$\frac{d^2\Phi}{dr^2} + Q\Phi = F(r). \quad (\text{д. 7.7})$$

Знайдемо розв'язки цього рівняння, що задовольняють потрібним граничним умовам.

### Метод розв'язання рівняння типу (д. 7.7)

Нехай нам відомі два незалежні розв'язки рівняння

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + Q\psi = 0. \quad (\text{д. 7.8})$$

$\psi_1(r)$  та  $\psi_2(r)$ .

З рівняння випливає, що

$$\frac{d}{dr} \left( \psi_1 \frac{d\psi_2}{dr} - \psi_2 \frac{d\psi_1}{dr} \right) = 0,$$

внаслідок чого ми можемо помножити  $\psi_1$  та  $\psi_2$  на сталі коефіцієнти так, щоб при будь-яких  $r$  виконувалась рівність

$$\frac{d\psi_1}{dr} \psi_2 - \frac{d\psi_2}{dr} \psi_1 = 0. \quad (д. 7.9)$$

Якщо  $\psi_1$  та  $\psi_2$  обрані так, що (д. 7.9) задовольняється, то функція

$$\Phi = \psi_1(r) \int_a^r \psi_2 F dr + \psi_2(r) \int_r^b \psi_1 F dr \quad (д. 7.10)$$

є розв'язком рівняння (д. 7.7), що перевіряється безпосередньою підстановкою. Цей розв'язок є загальним, бо містить дві довільні сталі  $a$  та  $b$ .

Знайдемо тепер розв'язок (д. 7.7), який відповідає потрібним граничним умовам. Нехай  $F(r) \rightarrow 0$ , коли  $r \rightarrow \infty$ , та нехай функція  $F(r)$  обмежена та диференційовна у всій області  $0 < r < \infty$ , крім точки  $r = 0$ , де вона може мати полюс порядку  $r^{-1}$ . Нехай, далі,  $Q(r) = A - U(r)$ , де  $A$  — стала, а функція  $U(r)$  обмежена і диференційовна у всій області зміни  $r$ , крім точки  $r = 0$ , де вона може мати полюс типу  $n(n+1)/r^2$ , причому  $rU(r) \rightarrow 0$ , коли  $r \rightarrow \infty$ . Накладемо на функцію  $\Phi$  дві граничні умови.

1. В точці  $r = 0$   $\Phi$  повинно обернутись у нуль. З характеристичного рівняння видно, що поблизу  $r = 0$  один з розв'язків поводить себе, як  $r^{n+1}$ , а другий — як  $r^{-n}$ . Таким чином, один з розв'язків буде на початку координат перетворюватись у нуль.

2. Друга умова залежить від знаку  $A$ . Нехай  $A = k^2 > 0$ . Будемо в цьому разі вимагати, щоб асимптотична форма розв'язку (при великих  $r$ ) була

$$\Phi \sim \text{const } e^{ikr}.$$

Перепишемо наше рівняння:

$$\frac{d^2\Phi}{dr^2} + [k^2 - U(r)]\Phi = F(r). \quad (д. 7.11)$$

Нехай  $\varphi_1$  — розв'язок відповідного однорідного рівняння, який дорівнює нулю на початку координат. Припустимо, що  $\varphi_1$  нормовано так, що при великих  $r$

$$\varphi_1 \sim \sin(kr + \eta).$$

Позначимо через  $\varphi_2$  другий розв'язок однорідного рівняння, який має асимптотичну форму

$$\varphi_2 \sim k^{-1} \exp[i(kr + \eta)].$$

При всіх  $r$  для цих функцій задовольняється співвідношення (д. 7.9). Розв'язок, який перетворюється в нуль на початку координат, дорівнює, очевидно,

$$\Phi = \varphi_1(r) \int_a^r \varphi_2 F dr - \varphi_2(r) \int_r^b \varphi_1 F dr, \quad (д. 7.12)$$

(див. (д. 7.10)).

При  $r \rightarrow \infty$  обидва інтеграли збігаються. Поклавши  $a = \infty$ , ми одержимо розв'язок, який має потрібну асимптотичну форму:

$$\Phi \sim -k^{-1} e^{ikr+i\eta} \int_0^\infty \varphi_1 F dr. \quad (д. 7.13)$$

Повернемося тепер до нашого рівняння (д. 7.6). На підставі (д. 7.12) ми можемо тепер записати розв'язок (д. 7.6), який задовольняє поставленим граничним умовам, у вигляді

$$B_n^m = -kL_n(r) \int_r^\infty H_n(r) A_n^m(r) r^2 dr - kH_n(r) \int_0^r L_n(r) A_n^m(r) r^2 dr, \quad (д. 7.14)$$

де  $L_n$  та  $H_n$  — розв'язки відповідного до (д. 6.6) однорідного рівняння, причому  $L_n$  скінченне на початку координат і нормоване так, що має асимптотичну форму<sup>1</sup>

$$L_n \sim (kr)^{-1} \sin\left(kr - \frac{n\pi}{2} + \eta_n\right),$$

а  $H_n$  має асимптотичну форму

$$H_n \sim (kr)^{-1} \exp\left[i\left(kr - \frac{n\pi}{2} + \eta_n\right)\right].$$

У такий спосіб визначається шуканий розв'язок.

У багатьох випадках цей розв'язок буває зручно подати в інтегральній формі:

$$\psi = \int K(\vec{r}, \vec{r}') F(x', y', z') d\tau'. \quad (д. 7.15)$$

Покладаючи:

$$K = -\frac{k}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) L_n(r) H_n(r') P_n(\cos \Theta); \quad (r' > r) \quad (д. 7.16)$$

$$K = -\frac{k}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) H_n(r) L_n(r') P_n(\cos \Theta); \quad (r' < r),$$

де  $\cos \Theta = \cos \vartheta \cos \vartheta' + \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos(\varphi - \varphi')$ , можна показати, що (д. 7.15) є шуканим розв'язком. Для цього треба використати тотожність<sup>2</sup>

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta P_n(\cos \Theta) P_n^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} = \frac{4\pi}{2n+1} P_n^m(\cos \vartheta') e^{im\varphi'}.$$

Асимптотична форма розв'язку

При великих  $r$  і фіксованому  $r'$  маємо

$$K(\vec{r}, \vec{r}') \sim \frac{1}{4\pi} r^{-1} e^{ikr} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) e^{-\frac{1}{2}in\pi+i\eta_n} L_n(r') P_n(\cos \Theta). \quad (д. 7.17)$$

Запровадивши позначення (див. § 52)

$$\tilde{\mathfrak{F}}(r, \vartheta) = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n e^{i\eta_n} L_n(r) P_n(\cos \vartheta),$$

<sup>1</sup> Умова скінченності в початку координат, як ми знаємо, визначає значення фази  $\eta$ .

<sup>2</sup> Див. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, § 133.

одержимо

$$K(\vec{r}, \vec{r}') \sim -\frac{1}{4\pi} r^{-1} e^{ikr} \mathfrak{F}(r', \pi - \Theta)$$

і, для  $\psi$ ,

$$\psi \sim -\frac{1}{4\pi} r^{-1} e^{ikr} \int \mathfrak{F}(r', \pi - \Theta) F(x', y', z') d\tau', \quad (\text{д. 7.18})$$

при умові збіжності інтеграла.

## ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Адіабатичне наближення 346, 351  
Альфа-розпад 195  
    константа 196  
Ангармонічний осцилятор 100  
Антисиметризовані добутки 279  
Антисиметричні функції 275  
Антисиметричності умова 279  
Атом водню 123, 242  
    поляризованість 139  
Атом гелію 313  
    енергетичний спектр 316  
Атоми багатоелектронні 306 і далі  
Атомна одиниця довжини 124, 244  
Атомний фактор 433  
Атомних зіткнень теорія 441  
Багатоелектронна теорія кристалів 387  
Бете—Пайерлса наближення 371  
Бінарна матриця 287  
Блоха метод 374  
Блоха теорема 142, 147, 375  
Бозе-амплітуди 286  
Бозе частинки 275, 284  
Больцмана формула 13  
Бора постулати 8  
Бора правила квантування 8, 183  
Бора теорія 8  
Борнівське наближення 428  
    умови придатності 433  
Бреггів закон 151  
Брейта—Вігнера формула 464  
Бріллюена зони 373  
Бріллюена метод 373  
Буняковського—Шварца нерівність 56, 483  
Вакуум 226  
    поляризація 227  
Ван-дер-Ваальса сили 359  
Варіаційний метод 110, 112, 270, 324, 332  
Вибрання імовірність 161  
Вектор ґратки 141  
Вектор густини струму імовірності 68, 214  
Вентцеля—Крамєрса—Бріллюена метод 180  
Взаємодії представлення 69  
Взаємодія двійок та дірок 406  
Випромінювання спонтанного імовірність 162  
Випромінювання умова 191  
Вігнера теорема 494  
Власні значення кратні 94  
    — близькі 98  
Власні функції 23, 95  
Вторинне квантування 280  
Вторинного квантування представлення 281  
Гайтлера—Лондона метод 353  
Гальмівна здатність 454  
Гамільтона рівняння 43  
Гамільтона функція в класичній релятивістській механіці 203  
Гамільтона—Якобі рівняння 178  
Гармонічний осцилятор 9, 74  
Гейзенберга матриці 66  
Гейзенберга нерівності 57, 199  
Гейзенберга співвідношення 476  
Гетерополярний зв'язок 358  
Гільбертові простори 481  
    теорія 478  
Гіромагнітне відношення 248  
Гіпергеометричний ряд 125  
Гіпергеометрична функція вироджена 125, 130  
Гомеополлярний зв'язок 353  
Гранична енергія Фермі 87  
Ґратка обернена 143  
    вектор 143  
Ґрина квантові функції 305  
Ґрина функція 429  
Ґунда правило 342  
Ґустина струму 88, 247  
    умова неперервності 69  
Ґустина електричного струму середня 68  
Ґустина заряду середня 68  
Ґустина імовірності 68, 215  
Дельта-функція Дірака 29, 106  
Дефекти ґратки 381  
Дипольне випромінювання 161  
    правила відбору 165, 241  
Дискретний спектр 105  
Дискретні стани атомних систем 7  
Дисперсія 172  
    формула 173  
Дисперсійна формула для розподілу енергії 195  
Діамагнетизм 257  
Дірака гамільтоніан 202, 235  
Дірака ітероване рівняння 227  
Дірака рівняння для стаціонарних станів в полі з центральною симетрією 249  
Дірака теорія 202 і далі  
    — рівняння 206, 208

- Дірака рівняння лорентц-інваріантність 208  
 узагальнення 216  
 градієнтна інваріантність 216  
 в криволінійних координатах 230
- Дублет екранування 246
- Евальда побудова 372
- Ейнштейна коефіцієнти 161, 162
- Ейрі функція 182
- Екрануючий ефект 246
- Екситон Мотта 381, 394, 404, 410  
 — Френкеля 381, 392
- Екранування 309
- Елементарні збудження в напівпровідниках 398
- Електрон у просторово-періодичному полі 141
- Електрон у полі з центральною симетрією 115, 234
- Елементи гільбертового простору 481
- Ефективна маса 377
- Ефективний переріз розсіяння 414  
 диференціальний 415
- Закон Пуля 90
- Збіжність в середньому 480
- Збуджені стаціонарні стани 458
- Збурення, не залежні від часу 107
- Зеємана ефект 252  
 складний 255
- Зіткнення атомні 412  
 — пружні 412  
 — непружні 441, 448  
 — повільні 457  
 — однакових частинок 439  
 — тяжких частинок 465  
 — двох систем 445
- Зміна стану системи в часі 59, 62
- Зоммерфельда модель 86
- Зоммерфельда формула 245
- Зона нормальна 378  
 — провідності 378
- Зонна теорія кристалів 370
- Імовірність вбирання 161
- Імовірність переходу 12, 105, 107
- Інтеграл неортогональності 355
- Калібровка потенціалів Лорентца 229
- Канонічна спряженість 43
- Канонічне перетворення 33, 69, 79  
 оператор к. п. 35
- Квазіімпульс електрона в періодичному полі 143  
 неоднозначність 143
- Квазікласичне наближення 178, 436
- Квазістаціонарні рівні 194
- Квазічастинки 398
- Квадрат модуля хвильової функції фізичний зміст 39
- Квадрупольне розщеплення 141
- Квантові рівняння руху 61, 220
- Квантова теорія світла  
 основні рівняння 6
- Квантове число азимутальне 122, 238
- Квантове число внутрішнє 240
- Квантове число головне 122, 126, 244
- Квантове число електронне 347
- Квантове число радіальне 122, 126
- Келі—Клейна узагальнені параметри 211
- Кінетична енергія електрона 220
- Клейна парадокс 225
- Комбінаційний принцип Рітца 8
- Компонента Фур'є матричного елемента 158
- Комптона досліди 7
- Комутативна група 142
- Комутативність операторів 40
- Кореляційна енергія Вігнера 337
- Координати Якобі 268
- Коші формула 486
- Крамерса—Джефріса граничні умови 181
- Криволінійні координати 230
- Кристали 369
- Кроніга—Пенні модель 146
- Кулонівське поле 419
- Кульові спінори 238
- Кутовий розподіл 451
- Лабораторна система 412
- Ламе коефіцієнти 136
- Ланде множник 257
- Лапласа інтегральне перетворення 128
- Лебега інтеграл 480
- Лежандра поліноми 187, 485
- Лінійні множини 18, 481
- Локальні рівні 381
- Лорентц—Лоренца формула 173
- Лорентца оператор сили 156  
 — формула 173
- Лорентц-перетворення 208, 211  
 матриця 210
- Магнетон Бора 248
- Магнітний орбітальний момент атома 248
- Магнітна сприйнятливість гелію 321
- Матриця діагональна 67
- Матриця ермітова 20
- Матриця унітарна 26
- Матричний елемент збурення 103
- Матриця густини 294
- Матриця перетворення повороту ортогональної системи координат 204
- Метод деформованих хвиль 457, 466
- Метод ефективної маси 385
- Метод комплексу частинок 460
- Метод наближеного вторинного квантування Боголюбова—Тяблікова 393
- Метод парціальних хвиль 419
- Метод статистичних операторів 293
- Молекули 346, 353
- Молекула водню 353
- Молекулярні спектри 363
- Морза потенціал 362
- Мультиплетна структура спектра 252
- Недостаток резонансу 374
- Норма елемента 481
- Область енергій дозволена 151  
 — — заборонена 151
- Обмінна взаємодія 333  
 — енергія 335  
 — інтеграл 334
- Обмінна енергія електронів 335, 356
- Одноелектронне наближення 369
- Оператор антисамоспрямлений 20
- Оператор Гамільтона 52, 62, 69, 70, 74, 102, 139
- Оператора гейзенбергівське представлення 60, 63, 64  
 — Шредингерівське — 60, 65
- Оператора власне значення 23
- Оператор імпульса 47  
 власні значення 49
- власні функції 49
- Оператор кінетичної енергії 52
- Оператор кінетичної енергії системи частинки 272
- Оператор квадрата повного моменту кількості руху 240
- Оператор квадрата орбітального моменту 240
- Оператор квадрата спінового моменту 240
- Оператор координати 45
- Оператор Лапласа 52, 117, 135
- Оператор лінійний 17, 18
- Оператора матриця 19, 23, 64
- Оператор моменту кількості руху 116  
 в сферичних координатах 117
- Оператор обернений 18
- Оператор одиничний 18
- Оператор парності 312
- Оператор повної кількості руху системи 265
- Оператор прискорення 70
- Оператор проєкції 295
- Оператор проєкції моменту імпульсу 50
- Оператор самоспрямлений 19, 20, 35, 61, 221
- Оператор симетризації 303
- Оператора спектр 23
- Оператор спінового моменту кількості руху 250
- Оператор спряжений 19, 35
- Оператор статистичний 296  
 координатне представлення 296  
 зміна з часом 298
- Оператор трансляції 141
- Оператор транспозиції 304
- Оператор швидкості зміни фізичної величини 61
- Оператор унітарний 23, 60
- Оператора ядро 18, 22, 64
- Орбітальний струм 247
- Ортоводень 368
- Ортогоналізація атомних функцій 390
- Ортонормованість функцій 24
- Ортостани 314
- Остроградського—Гаусса теорема 191
- Осцилятор гармонічний 74  
 — лінійний 74  
 випромінювання лінійного гармонічного осцилятора 165  
 правила відбору для лінійного осцилятора 165  
 сила 173
- Осцилятора енергія 77
- Осцилятори, теорема про суми сил 455
- Параводень 367
- Парамагнетизм 257
- Парність стану 122, 311
- Пашена—Бака ефект 252
- Паулі матриці 230  
 — гамільтоніан 230, 251  
 — теорема 276  
 — принцип 226, 277, 330  
 — хвильове рівняння 230, 252
- Перетворення зарядового спряження 224
- Півширина квазістаціонарного рівня 195
- Планка гіпотеза 5  
 стала 5  
 формула 13
- Плюска хвиля 14
- Поверхневі рівні Гамма 382
- Повний ефективний переріз зіткнення 453
- Повний імпульс системи 265
- Повний момент імпульсу системи 265
- Повні системи функцій 30
- Позитрон 224 і далі
- Поле з центральною симетрією 115, 187, 234
- Поліноми Лежандра приєднані 118
- Поляризації вектор 173
- Постулати квантової механіки 18, 24, 38
- Потенціальна яма 80
- Потенціальний бар'єр 82, 86, 185  
 коефіцієнт відбиття 84  
 коефіцієнт прозорості 84, 87, 88, 187
- Правило відбору Лапорта 312
- Правило додавання для квадратів моментів 306
- Престона правило 257
- Принцип відповідності Бора 11, 163
- Принцип тотожності частинок 273
- Приціальна віддаль 413
- Проблема багатьох тіл 262
- Пуассона дужки 44, 48, 50, 154  
 — рівняння 334
- Радіальний імпульс 190
- Радіальна функція 118, 188, 237, 364  
 рівняння 119, 238
- Радіальні функції суцільного спектра 128
- Резерфорда формула 427
- Рекомбінація 381
- Рессел—Саундерсівський зв'язок 307
- Релея—Джінса формула 13
- Релятивістський дублет 246
- Релятивістська квантова механіка 202 і далі
- Рентгенівські терми 344
- Рентгенівські спектри 344
- Рівняння руху  
 інтеграли 116
- Рівняння руху заряду в електромагнітному полі 153
- Рівняння руху частинки (Еренфеста) 70
- Рівняння непереривності 68, 178, 215
- Рівняння Шредингера 52, 53, 62, 71, 74, 80, 83, 91, 99, 102, 115, 134, 142, 146, 147, 180
- Рідберга число 340
- Ріса—Фішера теорема 481
- Рітца метод 389
- Робота виходу 6, 87
- Розсіяння амплітуда 416
- Розсіяння комбінаційне 174  
 правила відбору 176
- Розсіяння кулонівським полем 424
- Розсіяння теорія 412
- Розсіяння силовим центром 414
- Ротатор 365
- Ротаційна стала 365
- Самоузгоджене поле 321
- Світла випромінювання 156  
 — вбирання 156
- Світлові кванти 5
- Секулярне рівняння 96
- Середнє значення величини 39, 65, 71, 293
- Середня тривалість життя частинки 195
- Силова функція 153
- Симетричні функції 275

Система центра інерції 412  
 Система частинок 262  
 Скалярний добуток елементів 481  
 Слід оператора 296, 297  
 Спектр дискретний 17  
 Спектральна густина 161  
 Спектри двохатомних молекул 366  
 Спін 218  
 Спінкові хвилі 397  
 Спін-орбітальна взаємодія 249  
 Спінори 215  
 Стала Рідберга 127  
 Стала розпаду 192  
 Стала тонкої структури 242  
 Статистична незалежність величин 59  
 Статистична трактовка квантової механіки 474  
 Статистичні оператори комплексів частинок 300  
 Стационарні стани системи 65  
 Сфера Фермі 331  
 Сферичні функції 118, 484  
 Порядок 118  
 Тензор поляризованості атомної системи 172  
 Теорема віріала 270  
 Теорема про ортогональність власних функцій 25  
 Теорія випромінювання Ейнштейна 12  
 Теорія дірок Дірака 226  
 Теорія збурень 91, 102  
 Томаса—Фермі метод 330  
 Томаса—Фермі—Дірака рівняння 336  
 Тонка структура водневого спектра 244 і далі  
 Тотожні частинки 273  
 Трансляційна симетрія 141  
 Тунельний ефект 86  
 Тяжкі частинки 465  
 Умова нормування 25, 26, 28, 49  
 Умова ортогональності 25, 26, 40, 78  
 Унарна матриця 284  
 Унітарні інваріанти 36  
 Фермі-амплітуди 292

Фермі-частинки 275, 276, 289  
 Ферромагнетизм 395  
 Фока метод 325  
 Формула Бальмера 127  
 Фотоелектричний ефект 6  
 Франка і Герца досліди 7  
 Функціонал 111'  
 умова мінімуму 113  
 Функція дії 178  
 Хартрі гамільтоніан 325  
 Хартрі метод 322, 369  
 Хвилі де Бройля 14  
 довжина хвилі 16  
 Хвильова функція 37, 48, 59, 63, 70  
 зміст 472  
 нормування 145  
 умова неперервності 69  
 систем бозонів та ферміонів 278  
 в представленні вторинного квантування 281, 288  
 Хвильове рівняння 62, 178  
 при наявності магнітного поля 230  
 Хвильовий вектор 6, 145, 150  
 приведений 144, 150  
 Хвильовий пакет 114, 199  
 центр ваги 15  
 швидкість руху центра х. п. 15  
 розширення з часом 199  
 Хімічний потенціал 333  
 Холодна емісія електронів з металу 86  
 Центрального поля наближення 309  
 Час життя 163  
 Чебишева—Ерміта поліноми 77, 260, 483  
 Чебишева—Лагерра нормовані поліноми 244  
 Чебишева—Лагерра узагальнені поліноми 126, 127, 489  
 рекурентні співвідношення 126, 135  
 Числа заповнення 280  
 Швидкість електрона середня 145  
 Ширина забороненої зони 151  
 Штарка ефект 133  
 в атомі водню 135  
 Штерна і Герлаха досліди 8

## З М І С Т

	Стор.
Передмова	3
Вступ	5
Розділ I. Математичний апарат та основні постулати квантової механіки	17
§ 1. Лінійні оператори	17
Спряжені оператори (19). Сума та добуток операторів	21
§ 2. Власні значення та власні функції операторів	23
Ортогональність та нормування власних функцій (24). Дельта-функція Дірака (29). Повні (замкнені) системи функцій (30)	
§ 3. Канонічне перетворення	33
Оператор канонічного перетворення (35). Унітарні інваріанти (36)	
§ 4. Квантовомеханічний опис стану системи	37
Незалежні змінні. Комутативність операторів (40)	
Розділ II. Динамічні змінні. Еволюція стану системи в часі	43
§ 5. Канонічна спряженість. Вигляд операторів механічних величин	43
Оператори для координат та імпульсів частинок (45). Загальні умови, що накладаються на хвильові функції (48). Власні значення та власні функції операторів імпульсу (49). Оператори проєкцій моменту імпульсу (50). Оператор Гамільтона (51). Деякі загальні властивості рівняння Шредінгера (53)	
§ 6. Нерівності Гейзенберга	55
§ 7. Зміна стану системи в часі	59
Оператор швидкості зміни фізичної величини (61). Хвильове рівняння (62). Реалізація гейзенбергівського представлення. Стационарні стани (63). Зміна середніх значень в часі (65). Матриці (66). Рівняння неперервності (67). Представлення взаємодії (69). Рівняння руху (70)	
Розділ III. Одновимірні проблеми	74
§ 8. Стационарні стани одновимірних систем	74
Рівняння Шредінгера для гармонічного осцилятора (74). Лінійний гармонічний осцилятор (74). Потенціальна прямокутна яма (80)	
§ 9. Проходження частинок крізь потенціальні бар'єри	82
Деякі найпростіші застосування теорії проходження частинок крізь потенціальні бар'єри. Холодна емісія електронів з металу (86). Вихід електронів з металу у напівпровідник чи діелектрик (88)	
Розділ IV. Наближені методи розв'язування квантовомеханічних проблем	91
§ 10. Теорія збурень, не залежних від часу	91
Кратні власні значення (94). Вищі наближення (97). Близькі власні значення (98). Приклад ангармонічного осцилятора (100)	
§ 11. Теорія збурень, залежних від часу	102
Квантові переходи у дискретному спектрі (105). Імовірність переходів в стани неперервного спектра під дією періодичного збурення (106). Переходи під дією постійного збурення (107)	
§ 12. Варіаційний метод	110
Варіаційний метод як наближений метод (112)	
Розділ V. Електрон у зовнішньому електростатичному полі	115
§ 13. Електростатичне поле з центральною симетрією	115
Інтеграли руху (115). Розділення змінних (117). Асимптотичний аналіз рівняння для радіальних функцій (119). Парність стану (122)	
§ 14. Атом водню (електрон у кулонівському полі)	123
Рівні енергії та радіальні функції дискретного спектра водню (126). Радіальні функції суцільного спектра (128). Асимптотичний вираз для радіальних функцій при великих значеннях аргумента (130). Заключені зауваження (зміст та симетрія водневих функцій стационарних станів) (132)	

§ 15. Розщеплення спектральних ліній в однорідному електричному полі (ефект Штарка)	133
Ефект Штарка в атомі водню (параболічні координати) (135). Розщеплення рівнів енергії у електричному полі (136). Залежність гамільтоніана від параметра. Поляризовність атома водню (139). Заключні зауваження (140).	
§ 16. Електрон у просторово-періодичному полі	141
Середня швидкість електрона (145). Модель Кроніга—Пенні (146).	
Розділ VI. Електрон у довільному електромагнітному полі	153
§ 17. Рівняння руху зарядженої мікрочастинки у довільному електромагнітному полі	153
§ 18. Напівкласична теорія взаємодії атомних систем із світлом. Випромінювання та вбирання світла	156
Ейнштейнові коефіцієнти (161). Принцип відповідності (163). Правила відбору для дипольного випромінювання (165).	
§ 19. Теорія розсіяння світла атомними системами	168
Класична теорія дисперсії та сила осцилятора (172). Комбінаційне розсіяння (174).	
Розділ VII. Квазікласичне наближення	178
§ 20. Хвильове рівняння квантової механіки та класичне рівняння Гамільтона—Якобі	178
Метод Вентцеля—Крамерса—Брільюена (ВКБ) (180). Граничні умови Крамерса—Джефріса (формули зв'язку) (181). Правила квантування (183).	
§ 21. Проходження крізь бар'єр у квазікласичному наближенні	185
Квазікласичне наближення для поля з центральною симетрією (187).	
§ 22. Квазістаціонарні стани. Вихід частинок через просторовий центральносиметричний бар'єр	190
Квазістаціонарні рівні (194). Радіоактивний $\alpha$ -розпад (195).	
§ 23. Ще про зв'язок між квантовою та класичною механіками	198
Розширення хвильового пакета з часом (199).	
Розділ VIII. Основи релятивістської квантової механіки (теорія Дірака)	202
§ 24. Гамільтоніан Дірака. Матриці Дірака	202
Вибір матриць (206).	
§ 25. Лорентц-інваріантність рівняння Дірака	208
Матриця $S$ для перетворення Лорентца (210). Вектор струму (214).	
§ 26. Загальні проблеми. Рівняння Дірака при наявності поля	216
Момент кількості руху та спин (218). Кінетична енергія електрона (220). Перетворення зарядового спряження. Позитрони (224).	
§ 27. Рівняння другого порядку. Рівняння Паулі. Криволінійні координати	227
Ітероване рівняння Дірака (227). Рівняння Паулі та магнітний момент електрона (230). Рівняння Дірака в криволінійних координатах (230).	
§ 28. Електрон у полі з центральною симетрією. Атом водню	234
Розділення змінних. Радіальні функції (237). Правила відбору для дипольного випромінювання (241). Радіальні функції дискретного спектра атома водню (242). Тонка структура водневого спектра (244).	
Розділ IX. Частинки в магнітному полі	247
§ 29. Орбітальний магнітний момент та спин-орбітальна взаємодія для електрона в центральному полі	247
Орбітальний струм (247). Спин-орбітальна взаємодія (249). Проекція спину як динамічна змінна (251).	
§ 30. Розщеплення спектральних ліній у магнітному полі (ефект Зеемана)	252
Розщеплення спектральних ліній у слабкому магнітному полі (255).	
§ 31. Парамагнетизм та діаманетизм	257
Вільний електрон в однорідному магнітному полі (259).	
Розділ X. Квантова механіка системи частинок	262
§ 32. Загальні питання проблеми багатьох тіл	262
Повний імпульс та повний момент імпульсу системи (265). Рух центра ваги системи частинок (268). Теорема віріала (270).	
§ 33. Система тотожних частинок	273
Ферміони та бозони (274). Ферміони та принцип Паулі (276). Хвильові функції систем бозонів і ферміонів (278).	
§ 34. Метод вторинного квантування. Представлення вторинного квантування для хвильових функцій	280
Оператори динамічних величин у представленні вторинного квантування (281). Випадок Бозе-системи (284). Випадок Фермі-системи (289).	

§ 35. Метод статистичних операторів	293
Оператор проєкції та статистичний оператор (295). Зміна статистичного оператора з часом (298). Стаціонарні розв'язки (299). Статистичні оператори комплексів частинок (300).	
Розділ XI. Багатоелектронні атоми	306
§ 36. Систематика атомних спектрів	306
Рессел-Саундерсівський зв'язок (307). Наближення центрального поля (309). Парність станів і правила відбору (311).	
§ 37. Теорія атома гелію	313
Наближена теорія енергетичного спектра гелію (316).	
§ 38. Самоузгоджене поле	321
Метод Хартрі (322). Зв'язок з варіаційним методом (324). Метод Фока з антисиметричними функціями (325).	
§ 39. Метод Томаса—Фермі	330
Рівняння Томаса—Фермі (332). Рівняння Томаса—Фермі—Дірака (333).	
§ 40. Заклучні зауваження до теорії атомів	339
Врахування руху ядра (339). Періодична система елементів Менделєєва (342). Рентгенівські спектри (344).	
Розділ XII. Молекули	346
§ 41. Адиабатичне наближення	346
Розширення адиабатичної моделі (351).	
§ 42. Теорія молекул. Молекула водню. Гомеополарний зв'язок	353
Спрямовані валентності (358). Сили Ван-дер-Ваальса (359).	
§ 43. Коливця та обертальна структура молекулярних спектрів	363
Про систематику спектрів двоатомних молекул (366).	
Розділ XIII. Кристали	369
§ 44. Одноелектронне наближення	369
Основи зониної теорії кристалів (370). Наближення, що виходить із зв'язаних електронів. Метод Блоха (374). Заповнення смуг енергії (378). Загальне обговорення зонного наближення (380).	
§ 45. Порушення періодичності потенціалу. Дефекти ґратки	381
Поверхневі рівні Тамма (382). Метод ефективної маси (385).	
§ 46. Багатоелектронна теорія кристалів (конфігураційне представлення)	387
Ортогоналізація атомних функцій (390). Екситони (391). Теорія ферромагнетизму (395).	
§ 47. Теорія елементарних збуджень у напівпровідниках	398
Загальна схема (399). Спінонезамкнений фон. Найпростіший випадок (402). Ефективне «двохчастинкове» рівняння Шредінґера для екситонів Мотта при спінонезамкненому фоні (404). Вільні квазічастинки (405). Взаємодія двійок та дірок (406).	
Розділ XIV. Теорія атомних зіткнень. Пружні зіткнення	412
§ 48. Загальна теорія розсіяння	412
Розсіяння силовим центром (414).	
§ 49. Дослідження загальних формул. Кулонівське поле	419
Якісний розгляд загальних формул (419). Фази $\eta$ та момент кількості руху розсіяної частинки (421). Розсіяння частинок кулонівським полем (424).	
§ 50. Деякі спеціальні питання. Потенціальна енергія як збурення. Борнівське наближення	428
Умови придатності борнівського наближення (433). Квазікласичне наближення (436). Зіткнення однакових частинок (439).	
Розділ XV. Теорія атомних зіткнень. Непружні зіткнення	441
§ 51. Загальна теорія атомних зіткнень. Непружні зіткнення при великих швидкостях	441
Теорема збереження (441). Зіткнення електронів з атомами водню (443). Загальний випадок зіткнення двох систем (445). Зіткнення з перерозподілом частинок (446). Непружні зіткнення швидких електронів з атомами (448). Кутовий розподіл (451). Повні перерізи (453). Гальмівна здатність речовини (454).	
§ 52. Непружні повільні зіткнення	457
Метод деформованих хвиль (457). Метод збурених стаціонарних станів (458). Метод комплексу частинок (460). Зіткнення між тяжкими частинками (465). Обмін енергією між поступальним рухом та молекулярним колюванням (465).	



	Стор.
Закінчення	471
Питання загальної трактовки квантової механіки	471
Про зміст хвильової функції (472). Статистична трактовка квантової механіки (474). Межі застосування квантової механіки (477).	
Математичні додатки	478
№ 1. Про теорію гільбертових просторів	478
Інтеграл Лебега (478). Збіжність у середньому (480). Визначення гільбертового простору (481).	
№ 2. Нерівність Буняковського—Шварца	482
№ 3. Поліноми Чебишева—Ерміта	483
№ 4. Теорія сферичних функцій	484
№ 5. Деякі властивості узагальнених поліномів Чебишева—Лагерра	489
№ 6. Оператори та групи	492
№ 7. Розв'язання рівняння вигляду $(\Delta + k^2 - U(r))\psi = F(x, y, z)$	495
Метод розв'язання рівняння типу (д. 7.7) (495). Асимптотична форма розв'язку (497).	
Предметний покажчик	499

Редактор М. Д. Феллер  
Технічний редактор Т. В. Саранюк  
Коректор С. С. Корпал

---

*Абба Ефимович Глауберман*  
**Квантовая механика.**  
(На украинском языке).

БГ 03860. Здано до набору 4. I. 1962 р. Підписано до друку 9. VIII. 1962 р. Формат 70×108<sup>1/16</sup>. Паперов. арк. 15,875. Умовн. друк. арк. 43,49 + 1 вкл. Обл.-вид. арк. 41,4 + 0,16 арк. вкл. Тираж 2000. Ціна без оправи 1 крб. 26 коп. Оправа 15 коп. Зам. 78.

Львівська книжкова друкарня Головоліграф-видаву Міністерства культури УРСР.  
Львів, Пекарська, 11.

НБ ПНУС



232766