

22-3112-1
4-71

I. O. БАКАРЧУК



КВАНТОВА
КВАНТОВА

МЕХАНІКА
МЕХАНІКА

І. О. Вакарчук

К Д А Ц Т D A
К Д Л П D A



МЕХАНІКА

видання третє,
доповнене

*Затверджено Міністерством освіти і науки України
як підручник для студентів вищих навчальних закладів*

НБ ПНУС



737353

Львівський національний університет імені Івана Франка

ЛЬВІВ • 2007

ББК 22.31я73
УДК 530.145

ВАКАРЧУК І. О. Квантова механіка: Підручник.— 3-тє вид., доп.— Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2007.— 848 с.: 78 іл.

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

Для студентів, аспірантів, науковців. Буде корисним для викладачів і всіх, хто цікавиться квантовою фізикою.

Рецензенти: д-р фіз.-мат. наук **Ю. О. Ситенко** (Інститут теоретичної фізики імені М. М. Боголюбова), д-р фіз.-мат. наук, проф. **М. В. Ткач** (Чернівецький національний університет імені Ю. Федьковича)
д-р фіз.-мат. наук **О. В. Заславський** (Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна)

I. O. VAKARCHUK. Quantum mechanics (3rd edition)

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

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

ISBN 978-966-613-505-9

Львівський національний університет
імені Василя Стефанива
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

Вакарчук, 1998
І. О. Вакарчук, 2004, доповнене
І. О. Вакарчук, 2007, доповнене

73 / 353

ЗМІСТ

Передмова до четвертого видання	7
Передмова до третього видання	7
Передмова до другого видання	9
Передмова до першого видання	11
Вступ	13
Історичний нарис створення квантової теорії	13
Розділ I. Основні принципи квантової механіки	31
§ 1. Опис стану у квантовій механіці	31
§ 2. Хвильова функція	43
§ 3. Принцип суперпозиції	54
§ 4. Парадокси квантової механіки	69
§ 5. Хвильова функція вільної частинки	71
§ 6. Середні значення координати та імпульсу	84
§ 7. Співвідношення невизначеностей Гайзенберга	89
Розділ II. Математичний апарат квантової механіки	101
§ 8. Оператори фізичних величин	101
§ 9. Власні функції і власні значення операторів та їх фізична інтерпретація	109
§ 10. Властивості власних функцій і власних значень ермітових операторів	125
§ 11. Співвідношення невизначеностей для фізичних величин, що представляються некомутуючими операторами	131
§ 12. Різні представлення станів квантових систем. Бра- і кет-вектори	137
§ 13. Різні представлення операторів. Матриці операторів	142
§ 14. Квантова механіка — теорія лінійних операторів у гільбертовому просторі	150
Розділ III. Рівняння Шредингера	155
§ 15. Хвильове рівняння	155
§ 16. Закон збереження ймовірності. Рівняння неперервності	162
§ 17. Зміна середніх значень фізичних величин із часом. Квантові дужки Пуассона	165

§ 18. Стаціонарні стани	170
§ 19. Представлення Шредингера і представлення Гайзенберга	176
Розділ IV. Найпростіші задачі квантової механіки	181
§ 20. Частинка в одновимірній прямокутній потенціальній ямі з безмежно високими стінками	181
§ 21. Гармонічний осцилятор. Хвильовий підхід	186
§ 22. Гармонічний осцилятор. Метод операторів породження та знищення	195
§ 23. Метод факторизації для визначення власних значень та власних функцій операторів	208
§ 24. Ангармонічний $ x $ -осцилятор	224
§ 25. Проходження частинки крізь потенціальний бар'єр	233
§ 26. Холодна емісія електронів з металу	244
§ 27. Теорія Гамова α -розпаду важких ядер	246
Розділ V. Зв'язок квантової механіки з класичною	249
§ 28. Перехід від квантових рівнянь руху до класичних	249
§ 29. Хвильова функція у квазікласичному наближенні. Метод Вентцеля–Крамерса–Бріллюена	254
§ 30. Правило квантування Бора–Зоммерфельда	260
§ 31. Квантова механіка та інтеграли за траєкторіями	275
Розділ VI. Момент кількості руху	287
§ 32. Оператор повороту і момент кількості руху	287
§ 33. Власні значення та власні функції операторів квадрата й проекцій моменту кількості руху	294
§ 34. Власні функції операторів квадрата й проекцій орбітального моменту кількості руху	305
§ 35. Спін	312
§ 36. Матриці операторів повороту для $j = 1$	323
§ 37. Квантове обергання твердого тіла	328
§ 38. Ядерний квадрупольний резонанс	332
Розділ VII. Рух частинки в центральній-симетричному полі	341
§ 39. Рух у полі центральної сили. Радіальне рівняння Шредингера	341
§ 40. Просторовий осцилятор	349
§ 41. Атом водню	356
§ 42. Атом водню. Метод факторизації	377
§ 43. Атом водню. Інтеграл руху Лапласа–Рунге–Ленца	381
§ 44. Радіальне рівняння Шредингера в N -вимірному просторі	387

Розділ VIII. Теорія збурень	399
§ 45. Стационарна теорія збурень. Невироджений випадок	399
§ 46. Моделі з малими параметрами, створеними з “Нічого”	408
§ 47. $1/N$ -розклад	416
§ 48. Ефективна маса домішок у конденсованих тілах	426
§ 49. Модель із неаналітичною залежністю енергії від константи взаємодії	431
§ 50. Теорія збурень у випадку виродження	434
§ 51. Ефект Штарка в атомі водню	438
§ 52. π -електронна теорія органічних молекул	443
§ 53. Варіаційний принцип	450
§ 54. Непертурбаційний розрахунок енергетичного спектра ангармонічного осцилятора	460
§ 55. Теорія збурень, залежних від часу	467
§ 56. Імовірність квантового переходу за одиницю часу	472
§ 57. Розсіяння нейтронів у конденсованих тілах	476
§ 58. Квантові переходи під дією раптових збурень	480
Розділ IX. Взаємодія атома з електромагнітним полем	483
§ 59. Квантування вільного електромагнітного поля	483
§ 60. Ефект Казимира	497
§ 61. Теорія випромінювання й поглинання світла	504
§ 62. Електричне дипольне випромінювання. Правила відбору	513
§ 63. Електричні квадрупольні та магнітні дипольні переходи	521
§ 64. Час життя збуджених станів атомів. Природна ширина спектральних ліній	532
§ 65. Квантова теорія дисперсії світла	545
§ 66. Фотоефект	557
Розділ X. Релятивістська квантова механіка	567
§ 67. Рівняння Кляйна–Гордона–Фока	567
§ 68. Кеплерівська проблема в теорії Кляйна–Гордона–Фока	575
§ 69. Рівняння Дірака	582
§ 70. Матриці Дірака	586
§ 71. Рівняння неперервності	593
§ 72. Момент кількості руху в теорії Дірака	595
§ 73. Вільний рух релятивістської частинки	598
§ 74. Сферичний спінор	612
§ 75. Рівняння Паулі	616
§ 76. Квazирелятивістське наближення рівняння Дірака. Спін-орбітальна взаємодія	620
§ 77. Атом водню з урахуванням релятивістських поправок	626
§ 78. Точний розв’язок рівняння Дірака для кулонівського потенціалу	635

§ 79. Атом у магнітному полі	641
§ 80. Рух частинки в однорідному магнітному полі	644
Розділ XI. Квантова механіка системи багатьох частинок	651
§ 81. Принцип тотожності частинок у квантовій механіці	651
§ 82. Теорія атома гелію	662
§ 83. Від'ємний йон водню H^-	681
§ 84. Метод Гартрі–Фока	686
§ 85. Метод Томаса–Фермі	690
§ 86. Молекули. Адабатичне наближення	697
§ 87. Молекула водню H_2	701
§ 88. Молекулярний йон водню H_2^+	708
§ 89. Хімічний зв'язок	714
§ 90. Сили Ван дер Ваальса	724
§ 91. Бозе-рідина	728
Розділ XII. Основи квантової інформації	747
§ 92. Сплутані EPR-стани	747
§ 93. Квантова телепортація	749
§ 94. Спінкові стани системи частинок	755
§ 95. Телепортація фотонів	760
§ 96. Квантовий комп'ютер	766
§ 97. Квантова криптографія	773
§ 98. Нерівності Белла	776
Розділ XIII. Рух частинки в деформованому просторі	785
§ 99. Деформовані дужки Пуассона	785
§ 100. Гармонічний осцилятор у квантованому просторі	789
§ 101. Рух у центрально-симетричному полі в N -вимірному просторі з деформованою алгеброю Гайзенберга	791
§ 102. Атом водню в деформованому просторі	799
§ 103. Проблема Кеплера в теорії Дірака з деформацією	803
Розділ XIV. Теорія розсіяння	817
§ 104. Амплітуда розсіяння	817
§ 105. Борнівське наближення	825
§ 106. Розсіяння електронів на атомі	828
§ 107. Метод парціальних хвиль	830
§ 108. Теорія непружного розсіяння	840
§ 109. Динамічний структурний фактор	849
Післямова	861
Список рекомендованої літератури	862
Предметний покажчик	865
Іменний покажчик	869

ПЕРЕДМОВА ДО ЧЕТВЕРТОГО ВИДАННЯ

Це видання фактично є стереотипним до третього, яке вийшло 2007 року, за винятком того, що додано декілька нових авторських прикладів та виносок, усунуто виявлені друкарські помилки, зроблено незначні зміни тексту уточнювального та мовного характеру.

Іван Вакарчук

Львів, серпень, 2011.

ПЕРЕДМОВА ДО ТРЕТЬОГО ВИДАННЯ

Основним доповненням у новому виданні цього підручника є виділення в окремі глави проблем і досягнень квантової інформації та квантової механіки у просторах із деформованими дужками Пуассона, які в попередніх подано лише частково й “розпорощено” в прикладах і відступах по всій книжці.

Докладніше розглянуто в окремих параграфах теорію квантових комп'ютерів, квантову телепортацію та квантову криптографію. Хоча ці питання є лише додатковими до головних розділів курсу квантової механіки, однак вони вражаюче яскраво ілюструють фундаментальні принципи теорії, і сьогодні їх інтенсивно та успішно досліджують експериментатори зі сподіванням запровадити незабаром ці нові явища в наше повсякденне життя.

Крім того, подано нові задачі квантової механіки частинки з масою, залежною від координат, яка рухається в багатовимірному просторі з деформованою алгеброю Гайзенберга для операторів, що представляють узагальнені координати та імпульси. Цей напрям, який тепер активно розвивають, своїми витокami йде від ідеї квантування простору, що належить одному з творців квантової теорії В. Гайзенбергові.

Доповнено це видання й новими прикладами, значна частина з яких є авторськими. Подані в підручнику приклади можуть скласти окремий збірник задач для активного вивчення загальних ідей і принципів квантової механіки, а деякі з них можуть мати для допитливого Читача продовження як самостійне наукове дослідження.

Частина доданого матеріалу виходить (як це було й у попередніх виданнях) за межі традиційної програми курсу квантової механіки й більше розрахована на аспірантів та молодих дослідників, які не обмежують свою природну цікавість або ж наукова творчість яких торкається цих питань.

У цьому виданні також зроблено кілька нових відступів та виносок, які супроводжують і забарвлюють основний текст і мають, як і попередні, дещо атракційний характер. Готуючи до друку перше видання книжки, я вагався, чи доречно давати ці виноски та відступи в такому академічному творі як університетський підручник із квантової механіки. Виявилось, однак, що це виправдало себе, оскільки вони не лише ілюструють студентам можливість опису різноманітних явищ природи однаковими фізичними моделями та математичними засобами дослідження, розсовуючи межі їхнього світогляду й виховуючи в них відчуття свободи наукової творчості, але й завдяки своїй доступності ці відступи викликали несподівано жваву зацікавленість і тих Читачів, які є далекими від цієї прекрасної науки з її запаморочливою математикою, і, що головне, спричинили серед широкого кола людей різних професій, які прагнуть насолоджуватись процесом пізнання й чути музику сфер, популяризацію засадничих квантовомеханічних принципів і понять, що є достатньо простими, хоча, і незбагненними...

Висловлюю глибоку подяку своїм колегам з кафедри теоретичної фізики Львівського університету В. М. Ткачукові, В. М. Мигалеві, А. А. Ровенчакові, Ю. С. Криницькому, Б. В. Будному, М. М. Стецькові, М. В. Шльонзак, Н. А. Сідлецькій, Р. О. Притулі за ті години дискусій, які вони подарували мені, неодноразово перечитуючи різні розділи рукопису книжки, а також рецензентам М. В. Ткачеві, Ю. О. Ситенкові, О. Б. Заславському за їхні зауваження та винятково доброзичливі й щирі поради, О. Кіктевій за комп'ютерний набір книжки й постійну та активну допомогу.

Іван Вакарчук

Львів, січень, 2007.

ПЕРЕДМОВА ДО ДРУГОГО ВИДАННЯ

Друге видання цього підручника порівняно з першим, яке вишло у світ п'ять років тому, доповнено з урахуванням розвитку квантовомеханічної теорії, експериментальних досягнень, зроблених останнім часом завдяки філігранному використанню нових інструментальних можливостей; зміст доповнень відбиває й деякі побажання читачів, а також особисті зацікавлення автора як конкретними задачами, так і концептуальними засадами квантової механіки.

Розширено історичний нарис створення квантової теорії з особливою увагою до тих перших кроків М. Планка, що привели його до гіпотези квантів і відкриття фундаментальної сталої \hbar , яку названо його іменем. Ширше обговорено питання інтерпретації квантової механіки, її так звані парадокси, теорію схованих параметрів. Докладно подано явище квантової телепортації, заторкнуто також питання квантових комп'ютерів та квантової криптографії — це може розглядатись і як вступ до теорії квантової інформації, що тепер бурхливо розвивається.

Я вважав за доцільне ознайомити Читача з методом факторизації для розв'язування рівнянь на власні функції та власні значення операторів з подальшим його застосуванням упродовж викладу матеріалу. Цей метод, який винайшов Е. Шрединґер, дістав останнім часом новий імпульс до свого розвитку. Уведено також кілька “метрологічних” задач, таких, як ангармонічний $|x|$ -осцилятор та заряджена частинка в магнітному полі; послідовно подано теорію збурень з малим параметром, що є величиною, оберненою до вимірності простору ($1/N$ -розклад), з ілюстрацією ефективності такого підходу на конкретних моделях; наведено розв'язки низки нових задач та прикладів, зокрема і непертурбаційний підхід до обчислення власних значень енергії ангармонічного осцилятора; точніше сформульовано деякі твердження, що підсилює в них думки автора.

Головна мета підручника залишилась незмінною — дати систематичний виклад фізичних основ і математичного апарату квантової механіки так, щоб початківець, який узявся за її вивчення, ідучи крок за кроком, зміг би досягти глибокого розуміння поведінки квантових об'єктів у різних умовах, а також усвідомити той незабагнений і парадоксальний факт, що у квантовій фізиці сила людського розуму, чи не вперше у своїй історії, зіткнувшись зі справжньою неможливістю візуалізувати події мікросвіту та з тим, що ми називаємо “поза здоровим глуздом”, виявилась здатною створити принципово нові засоби пізнання навколишності, причому не просто вивчати події на атомних та субатомних просторово-часових масштабах, але й точно передбачати нові явища і “змушувати” їх через створення різноманітних пристроїв слугувати людині.

Щодо самого характеру викладу, то він зберіг стиль попереднього видання, зокрема наведено кілька нових відступів та виносок, роль яких — запросити до дискусій, на які нас штовхає глибоко закорінений інстинкт пошуку нового зі сподіваннями виявити ті фізичні та математичні механізми, що творять багатовимірну партитуру зв'язків між різними явищами.

Висловлюю подяку своїм колегам із кафедри теоретичної фізики Львівського університету В. М. Ткачукові, Т. В. Фітьові, А. А. Ровенчакові, Ю. С. Криницькому, Б. В. Будному за обговорення як принципів, так і “незначних”, але дуже потрібних питань, викладених тут, рецензентам першого видання цього підручника проф. В. І. Лендельові і проф. М. В. Ткачеві за побажання, які враховано в новому виданні, завідувачеві кафедри теоретичної ядерної фізики Харківського університету проф. Ю. А. Бережному за поради й зауваження, які він люб'язно висловив до першого видання, а також О. Кіктевій за комп'ютерний набір книжки та незмінну допомогу при її підготовці до друку.

Іван Вакарчук

Львів, червень, 2003.

ПЕРЕДМОВА ДО ПЕРШОГО ВИДАННЯ

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

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

У книжці є багато прикладів, які ілюструють основний матеріал і допомагають краще розкрити його зміст. Часом ці прості,

але нетривіальні вправи дають змогу глибше висвітлити проблеми, ніж сухий послідовний виклад теорії. Частина прикладів — це невеличкі задачі, на розв'язки яких є посилання в подальшому викладі.

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

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

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

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

Іван Вакарчук

Львів, квітень, 1998.

ВСТУП

Історичний нарис створення квантової теорії

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

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

Зважаючи на виняткову важливість цього евристичного моменту, наведемо тут міркування М. Планка. Але перш ніж це зробити, пригадаймо кілька важливих кроків у розв'язанні проблеми рівноважного електромагнітного випромінювання тіла, нагрітого до температури T , зроблених до Планка.

Моделлю такої рівноважної системи є замкнена порожнина, стінки якої мають сталу температуру T , що ж температуру має і випромінювання, що є всередині. Для того, щоб спостерігати це випромінювання, потрібно зробити невеличкий отвір у стінці, що охоплює порожнину, через який воно буде виходити. Зовнішнє випромінювання, що падає на отвір, не відбивається, а проходить всередину і залишається там, тобто стовідсотково поглинається. А оскільки абсолютно поглинаючу поверхню називаємо чорною, то й випромінювання, що виходить через цей отвір, називають “чорним” або випромінюванням абсолютно чорного тіла.

Густав Кірхгоф (1824–1887) вивів закони, названі його іменем, і показав, що енергія E рівноважного випромінювання абсолютно чорного тіла є універсальною функцією температури T . Йозеф Стефан (1835–1893) емпірично, а Людвіг Больцман теоретично довели, що енергія на одиницю об'єму пропорційна четвертому степеню температури. Зібрану з усіх частот повну густину енергії можна записати так:

$$\frac{E}{V} = \int_0^{\infty} u_{\nu}(T) d\nu,$$

де V — об'єм системи, а величину $u_{\nu}(T)$ називають спектральною густиною енергії. Саме її і потрібно було знайти.

Вільгельм Він (1864–1928) за допомогою оригінального уявного експерименту з дослідження зміни, завдяки ефекту Доплера, спектра випромінювання, яке відбивається від рухомого дзеркала, показав (1893), що спектральна густина енергії, поділена на ν^3 , є функцією відношення ν/T . Цей так званий закон зміщення Віна є точним¹. Назва пішла від того, що функція $u_{\nu}(T)$ має максимум у деякій точці $\nu/T = \text{const}$; із збільшенням температури він зміщується на частотній шкалі до більших значень ν . Пізніше, 1896 р., на основі молекулярнокінетичної теорії В. Він з “напівсерйозних”

¹Читачам, яких цікавлять деталі виведення цього закону та закону Стефана–Больцмана, пропонуємо заглянути, наприклад, на сторінку 458 книжки М. Борна “Атомная физика”, М.: Мир, 1965.

міркувань запропонував явний вигляд спектральної густини енергії теплового випромінювання²:

$$u_\nu(T) = \text{const } \nu^3 e^{-a\nu/T},$$

a — універсальна стала. За словами лорда Джона Релея (1842—1919), “це було не доведення, а не більше ніж здогадка”.

М. Планк почав свої дослідження цієї проблеми з моделювання випромінювання абсолютно чорного тіла сукупністю гармонічних осциляторів і показав, що

$$u_\nu(T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U,$$

де U — середня енергія окремо взятого осцилятора, c — швидкість світла. Звідси та з формули Віна випливає, що

$$U = h\nu e^{-a\nu/T},$$

h — друга універсальна стала.

Макс Планк увів гіпотезу про електромагнітну ентропію, а саме: у зв’язку з тим, що поле випромінювання є накладанням коливань з різними нерегулярно змінними (випадковими) фазами, то можна говорити про певний безлад, а отже, про ентропію й температуру. Застосуємо перший принцип термодинаміки до системи лінійних гармонічних осциляторів, які моделюють електромагнітне поле:

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

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

Нехай $V = \text{const}$, тоді

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}.$$

²1911 року за відкриття законів теплового випромінювання В. Віна нагороджено Нобелівською премією.

З формули для середньої енергії осцилятора знаходимо

$$\ln \frac{U}{h\nu} = -\frac{a\nu}{T},$$

і отже, перша похідна від ентропії

$$\frac{dS}{dU} = -\frac{1}{a\nu} \ln \frac{U}{h\nu}.$$

Друга похідна від ентропії за енергією має дуже простий вигляд:

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

М. Планк звернув на це увагу ще й тому, що обернена величина, узята зі знаком “мінус”, має прозорий фізичний зміст: вона дорівнює теплоємності, помноженій на квадрат температури. Саме тому М. Планк працював із другою похідною від ентропії³. Спочатку Планк вважав, що формула В. Віна для спектральної густини енергії є точною. Точним він уважав і вираз для ентропії, яку знайшов, інтегруючи рівняння для першої похідної від ентропії за енергією:

$$S = -\frac{U}{a\nu} \ln \frac{U}{eh\nu},$$

де e — основа натуральних логарифмів.

Однак у 1899 р. Отто Люммер (1860–1925) і Ернст Прінгсгайм (1859–1917) представили результати вимірювань у ділянці великих довжин хвиль ($\nu \rightarrow 0$), які суперечили формулі В. Віна для густини енергії теплового випромінювання. Отже, виявилось, що формула Віна працює лише в ділянці великих частот, і детальна експериментальна перевірка цього факту набула принципового значення для розуміння природи теплового випромінювання.

³М. Планк узагалі любив, так би мовити, “ентропійну мову”. Із цим поняттям пов’язані його перші кроки в науці. Він досліджував ентропію як термодинамічну функцію і у своїй докторській дисертації, ефект від якої, за його ж словами, дорівнював нулеві. Це пов’язано з тим, що поняття ентропії було новим і не дуже зрозумілим. Однак виявилось, що саме завдяки поняттю ентропії дорога до відкриття точної формули для спектральної густини енергії абсолютно чорного тіла була найпростішою.

У п'ятницю 19 жовтня 1900 р. на засіданні Німецького фізичного товариства Ф. Курльбаум повідомив про результати вимірювання енергії випромінювання на ділянці дуже великих довжин хвиль, які він виконав разом з Г. Рубенсом. Ці експериментальні результати заперечили справедливості формули Віна, виявилось, що $u_\nu(T) \sim T$ при $\nu \rightarrow 0$.

Після повідомлення Ф. Курльбаума на цьому ж засіданні виступив М. Планк, який, використавши ці експериментальні результати, запропонував свою формулу для спектральної густини енергії теплового випромінювання абсолютно чорного тіла⁴.

Отже, як впливає з формули Планка, яка зв'язує $u_\nu(T)$ та середню енергію одного осцилятора при низьких частотах, маємо

$$U = CT,$$

$$u_\nu(T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}CT,$$

де C — стала величина⁵. Тепер з першого закону термодинаміки маємо

$$\frac{dS}{dU} = \frac{C}{U},$$

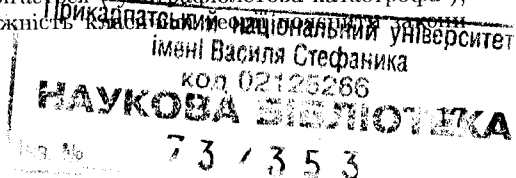
а друга похідна

$$\frac{d^2S}{dU^2} = -\frac{C}{U^2}.$$

Знайдені два вирази для другої похідної від ентропії за енергією, які справедливі в границі високих та низьких частот,

⁴Генріх Рубенс (1865–1922) був близьким товаришем Макса Планка, який дуже високо цінував свою співпрацю з ним. Зі спогадів Планка: "Тому що мені цей результат став відомим завдяки усному повідомленню авторів уже за декілька днів до засідання, то я мав час ще перед засіданням використати ітні висновки в моєму методі та обчислити ентропію."

⁵Це співвідношення відоме як закон Релея–Джинса. Він є наслідком теорії класичної статистичної механіки про рівномірний розподіл енергії за степенями вільності: для системи осциляторів на кожне коливання припадає середня енергія величиною T . Цей точний у межах класичної фізики вираз для $u_\nu(T)$ при великих частотах зростає як ν^2 (усупереч здоровому глузду), і як наслідок, повна енергія E розбігається ("ультрафіолетова катастрофа"), що ілюструє принципову неспроможність класичної механіки в описі рівноважного випромінювання.



М. Планк вирішив об'єднати однією простою інтерполяційною формулою:

$$\left(\frac{d^2 S}{dU^2}\right)^{-1} = -a\nu U - \frac{U^2}{C}.$$

Справді, для $\nu \rightarrow 0$ домінуючим є другий доданок у правій частині цього рівняння, і ми отримуємо попередню формулу, а для великих частот другий доданок стає несуттєвим, і ми повертаємось до формули, яку дає закон В. Віна. Інтерполяційна формула, яку запропонував Планк, як кажуть, перше, що приходить до голови. Це і був той евристичний момент у міркуваннях Планка, який привів до глибоких перетворень у науці, що принесла з собою квантова фізика. Воістину все геніальне — просте. Дивує те, що Планк працював саме з другою похідною, для якої граничні випадки мають дуже простий вигляд. Це й дало змогу об'єднати їх.

Перепишімо вираз для другої похідної так:

$$\left(\frac{d^2 S}{dU^2}\right) = -\frac{1}{a\nu} \left(\frac{1}{U} - \frac{1}{U + a\nu C}\right).$$

Інтегруючи цей вираз, отримуємо

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

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

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

Тут ураховано, що при великих частотах цей вираз повинен переходити у формулу, яку отримуємо із закону Віна, і тому $C = h/a$. Тепер для спектральної густини енергії одержуємо знамениту формулу Планка:

$$u_\nu(T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{a\nu/T} - 1}.$$

Наведемо слова М. Планка з доповіді 19 жовтня 1900 року: “Ця формула, наскільки я знаю, відповідає експериментальним даним, які опубліковані дотепер... Тому я вважаю за можливе звернути Вашу увагу на наведену нову формулу, яка, як на мене, є найпростішою (окрім формули Віна), з погляду електромагнітної теорії випромінювання.”

Як бачимо, фактично ця формула справді вгадана. Це була інтерполяційна формула, одна з багатьох існуючих на той час і одна з найпростіших, що добре описувала експериментальну залежність спектральної густини енергії випромінювання абсолютно чорного тіла від частоти, яку М. Планк навів у своїй доповіді Німецькому фізичному товариству.

Макс Планк настільки повірив у свою формулу, що вирішив довести її з мікроскопічних міркувань. Працюючи протягом майже двох місяців, він, скориставшись ідеєю Л. Больцмана про пропорційність ентропії S до логарифма від кількості станів, однозначно показав, що для її теоретичного обґрунтування необхідно припустити, що світло поглинається й випромінюється дискретними порціями — квантами, енергія яких пропорційна до частоти випромінювання. Він знову пішов “ентропійною дорогою” і вирішив винайти з мікроскопічних міркувань вираз для ентропії, що отримується з його інтерполяційної формули, простим інтегруванням за енергією U :

$$S = \frac{h}{a} \left[\left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) - \frac{U}{h\nu} \ln \frac{U}{h\nu} \right].$$

З іншого боку, за Больцманом, повна ентропія дорівнює $\ln W$, де W — кількість різних можливих мікроскопічних станів термодинамічної системи. Мабуть, ця ідея Л. Больцмана та наближена формула для ентропії, що впливає із закону Віна, яку можна записати ще й так:

$$S = -\frac{h}{a} \ln \left(\frac{U}{eh\nu} \right)^{U/h\nu}$$

і яка є сильно подібною до формули Стірлінга для логарифма від факторіала деякого великого числа N ,

$$\ln N! = \ln (N/e)^N, \quad N \gg 1,$$

і навели М. Планка на думку “сконструювати з факторіалів” величину W так, щоб отримати точний вираз для ентропії, що врешті-решт уже вимушено привело його до ідеї дискретності енергії електромагнітного випромінювання. Це й було темою доповіді, яку виголосив М. Планк у п’ятницю 14 грудня 1900 року на засіданні Німецького фізичного товариства.

Отже, нехай повна енергія N осциляторів, що моделюють поле, дорівнює NU , а повна ентропія

$$NS = \ln W.$$

Ми опускаємо з цього означення сталу Больцмана k_B перед логарифмом (згідно з нашою домовленістю вимірювати температуру в енергетичних одиницях), яку фактично вперше й увів М. Планк цим співвідношенням. Далі, за М. Планком: “*повну енергію NU потрібно уявляти собі не у вигляді неперервної величини, а у вигляді дискретної, що складається з цілого числа рівних частин,*

$$NU = p\varepsilon,$$

p — ціле, взагалі кажучи, велике число; ε потрібно визначити.”

Тепер величина W — це кількість різних способів розподілу p елементів за N осциляторами. Як модель можна розглянути p кульок в N скриньках і підрахувати кількість різних способів їхнього розподілу, тобто кількість різних перестановок між собою p кульок і $(N - 1)$ -ї стінок, що розділяють ці скриньки. Усіх перестановок є $[(N - 1) + p]!$, однак $p!$ перестановок p кульок у скриньці, як і $(N - 1)!$ перестановок стінок між скриньками, нічого нового не дають, тому кількість різних перестановок

$$W = \frac{[(N - 1) + p]!}{(N - 1)! p!}.$$

Використовуючи формулу Стірлінга для факторіалів у цьому виразі, коли $N \gg 1$, $p \gg 1$, легко знаходимо

$$\ln W = (N + p) \ln(N + p) - N \ln N - p \ln p,$$

а з урахуванням того, що $p/N = U/\varepsilon$, ентропія на один осцилятор

$$S = \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) - \frac{U}{\varepsilon} \ln \frac{U}{\varepsilon}.$$

Зіставлення цієї формули з інтерполяційним виразом для ентропії дає $a = h$, а елемент (квант) енергії електромагнітного випромінювання

$$\varepsilon = h\nu$$

— знаменита формула Планка, яку так само, як і айнштайнівську $E = mc^2$, знає “будь-хто”, h — стала Планка.

Надалі, як правило, ми будемо користуватись циклічною частотою $\omega = 2\pi\nu$ і сталою Планка $\hbar = h/2\pi = 1.054571726(\pm 47) \cdot 10^{-27}$ г·см²/сек — однією з універсальних фундаментальних фізичних констант (таких, як швидкість світла c , гравітаційна стала G , заряд електрона e), що має розмірність дії і є елементарним квантом дії⁶, так що квант енергії

$$\varepsilon = \hbar\omega.$$

Тепер остаточно для спектральної густини енергії випромінювання абсолютно чорного тіла отримуємо вираз:

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

Повну енергію поля на одиницю об’єму одержуємо звідси інтегруванням за всіма частотами, що приводить до закону Стефана–Больцмана.

Як видно, шлях М. Планка до його відкриття складається і з геніальних здогадок, і з вимушених кроків. Щасливий вибір ентропійного підходу до вирішення проблеми абсолютно чорного тіла, далі використання саме другої похідної від ентропії, яка виявилась дуже простою на вигляд, щаслива здогадка її інтерполяції з використанням формули Віна та експериментальних вимірів при низьких частотах, сміливість у використанні формули Больцмана для ентропії з геніальною здогадкою “факторіально-го” моделювання кількості станів і вже справді вимушені кроки до дискретності енергії електромагнітного випромінювання — такий шлях Макса Планка до свого фундаментального відкриття елементарного кванта дії.

⁶М. Планк за відкриття кванта дії став у 1918 році лауреатом Нобелівської премії.

Нова теорія вимагала підтверджень. Виходячи зі своєї формули і використовуючи експериментальні дані про теплове випромінювання, М. Планк знайшов з високою на той час точністю $\sim 4\%$ величину елементарного заряду (визначивши з експериментальних вимірювань сталу Больцмана k_B , з газової сталої $R = k_B N_A$ — число Авогадро N_A та з числа Фарадея $F = e N_A$ — величину елементарного заряду e). Гіпотеза квантів уже дала перші результати.

Отже, день 14 грудня 1900 року можна вважати днем народження квантової теорії.

У 1905 році А. Айнштайн (1879–1955), який працював тоді експертом у патентному бюро в Берні, використав гіпотезу Планка для пояснення фотоелектричного ефекту. Явище фотоелектричного ефекту відкрив (випадково) німецький фізик Г. Герц у 1887 році. Перші дослідження цього явища виконав російський фізик О. Г. Столетов у 1888 році, а згодом — німецький фізик Ф. Ленард (1899 р.). А. Айнштайн чітко вказав на те, що квантування енергії світла відбувається не тільки в актах поглинання та випромінювання світла чорним тілом, а й що квантові властивості притаманні світлу як такому. Отже, фактично було введено поняття фотона як кванта електромагнітного поля, хоча сама назва “фотон” виникла значно пізніше, її ввів у 1926 році американський фізик-хімік Г. Н. Льюїс.

Формулу Айнштайна

$$\hbar\omega = A + mv^2/2,$$

ω — частота падаючого світла, A — робота виходу електрона з металу, m — маса електрона, v — його швидкість, ретельно перевірів експериментально американський фізик Р. Міллікен у 1912 році⁷.

У 1907 році А. Айнштайн застосував гіпотезу квантів до опису коливань атомів твердого тіла і пояснення низькотемпературної поведінки теплоємності. Уважаючи, що всі N атомів коливаються з частотою ω_0 , для повної енергії тіла з урахуванням $(3N - 6)$

⁷У 1921 році А. Айнштайн був нагороджений Нобелівською премією за важливі фізико-математичні дослідження, особливо за відкриття законів фотоелектричного ефекту. За дослідження в галузі фізики елементарних зарядів та фотоелектричного ефекту Р. Міллікенові була присуджена Нобелівська премія в 1923 році.

коливних ступенів вільності маємо

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

а теплоємність

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

При низьких температурах, $T \rightarrow 0$, $C_V \rightarrow 0$, відповідно до спостережень. Однак прямування теплоємності до нуля, згідно з дослідями, є степеневим. Недолік цієї теорії виправили пізніше, у 1912 році, П. Дебай (1884–1966), а також М. Борн (1882–1970) і Т. Карман (1881–1963), розглядаючи, на відміну від Айнштейна, коливання атомів як систему зв'язаних осциляторів із частотами ω_j , розподіленими від нульового значення до деякого максимального:

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

або

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

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

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

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

$$\hbar\omega_{n'n} = E_{n'} - E_n.$$

Рівні енергії атома E_n визначаються з класичних рівнянь для повної енергії

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

третього закону Кеплера

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

та умов квантування, згідно з гіпотезою Планка,

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

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

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

де

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

— радіус Бора, і з другого постулату дістаємо правило частот

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

де $R = Z^2 m e^4 / 2 \hbar^3$ — стала Рідберга–Рітца. Це правило емпірично встановив ще в 1885 році Й. Бальмер для $n = 2$. Пізніше, у 1907 році, В. Рітц сформулював цей комбінаційний принцип частот, який названо його іменем.

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

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

Пізніше саме цей факт, а не квантування енергії з половиною частотою, Н. Бор узяв за основу — так звана умова квантування

Бора⁸. Протягом 1913–1916 років умови квантування, сформульовані Бором для моменту імпульсу, були узагальнені ним, а також П. Дебаєм (1913 р.), В. Вільсоном (1915 р.), А. Зоммерфельдом (1916 р.) для системи з декількома ступенями вільності: об'єм, обмежений траєкторією у фазовому просторі, містить ціле число елементарних квантів дії $\hbar = 2\pi\hbar$:

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

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

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

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

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

λ — довжина хвилі випромінювання, яка властива для квантів світла, повинна виконуватись для всіх частинок, зокрема і для електронів. Якщо світло виявляє корпускулярні властивості в такому явищі як фотоефект, то мусить існувати симетрія, і частинки типу електрона мають виявляти хвильові властивості, тобто з частинкою пов'язується хвиля (хвиля де Бройля); в одновимірному

⁸Н. Бор — лауреат Нобелівської премії 1922 року за заслуги у вивченні будови атома.

випадку це хвиля

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

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

У цій інтерпретації умова квантування Бора зводиться до того, що на орбіті електрона в атомі вкладається ціле число хвиль де Бройля. Для колової орбіти радіуса a (коли λ не залежить від координат):

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

тобто

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

Тоді припущення де Бройля багато фізиків сприймало як абсурд. У 1925 році А. Айнштайн порадив М. Борнові прочитати дисертацію де Бройля, зауваживши при цьому: “Прочитайте її. Хоч і видається, що її писав несповна розуму, написана вона солідно!”⁹

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

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

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

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

⁹У 1929 році Луї де Бройль отримав Нобелівську премію за відкриття хвильової природи електрона.

З урахуванням виразу для повної енергії частинки

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

де $U(x)$ — потенціальна енергія частинки, Шредингер і записав своє славнозвісне рівняння¹⁰

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

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

Інтерпретацію фундаментальної величини цієї теорії, хвильової функції $\psi(x, t)$ як амплітуди ймовірності, дав у 1926 році Макс Борн¹¹. Експериментально хвильові властивості мікрочастинок уперше виявили в дослідях з дифракції електронів на кристалах у 1927 році К. Девіссон і Л. Джермер у Нью-Йорку та Г. П. Томсон в Абердіні (Шотландія)¹², хоча вказівки на хвильові властивості частинок давали вимірювання перерізу розсіяння електронів на газах, які виконав К. Рамзауер ще в 1921 році.

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

Народження нової квантової механіки почалося з іншого її варіанта і дещо раніше — з роботи німецького фізика-теоретика Вернера Гайзенберга (1901–1976), яку він написав у червні 1925 року. Гайзенберг уважав, що розумно відмовитись від неспостережувальних величин (типу координат та періоду обертання електрона) і побудувати механіку, в якій були б співвідношення лише між спостережувальними величинами (типу частот переходу

¹⁰Нобелівська премія 1933 року за відкриття нових форм атомної теорії була присуджена Е. Шредингеру та П. А. М. Діракові.

¹¹Нобелівська премія 1954 року за роботи з квантової механіки.

¹²К. Девіссон і Г. П. Томсон поділили Нобелівську премію 1937 року за відкриття дифракції електронів.

між квантовими станами, інтенсивності випромінювання при цьому переході і т. п.). Він побудував таку формальну схему квантової механіки, у якій, замість координати q та імпульсу p електрона, фігурували деякі абстрактні алгебраїчні об'єкти q_{mn} та p_{mn} , для яких не виконуються правила комутативності при множенні. Професор М. Борн, якому В. Гайзенберг надіслав свій рукопис, розпізнав у цих правилах множення правила для відомих у математиці матриць, і разом з П. Йорданом вони показали, що матриці \hat{q} та \hat{p} задовольняють переставне співвідношення

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

яке є новим правилом квантування, і створили те, що має тепер назву матричної квантової механіки¹³.

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

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

У 1927 році В. Гайзенберг відкрив співвідношення невизначеностей для середньоквадратичних відхилень канонічно спряже-

¹³За створення квантової механіки в матричній формі В. Гайзенберг нагороджений у 1932 році Нобелівською премією.

них координати q та імпульсу p :

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

Інтерпретація гайзенбергівського принципу невизначеності та фізичний зміст хвильової функції як амплітуди ймовірностей були предметом дискусій на багатьох фізичних конгресах. Наша логіка, що ґрунтується на повсякденному досвіді макроскопічного світу, є класичною з її твердженнями “так” або “ні”, вона не допускає того, що ми називаємо дифракцією електронів, і це привело до формулювання багатьох парадоксів: парадокс де Бройля, парадокс із живомертвим котом Шрединґера, парадокс Айнштайна–Подольського–Розена (1935), які були предметом відомих дискусій — “двобою” Н. Бора й А. Айнштайна. Одним із результатів цих дискусій є принцип доповнювальності Бора (1927 р.): вимірювання імпульсно-енергетичних та просторово-часових характеристик є взаємодоповнювальними в описі квантового об’єкта.

Завершився етап створення квантової теорії відкриттям релятивістського хвильового рівняння для електрона, яке зробив англійський фізик-теоретик П. А. М. Дірак (1902–1984) в 1928 році. На ту пору було відоме релятивістське квантове рівняння, яке тепер називають рівнянням Кляйна–Гордона–Фока, хоча вперше, як уже вказувалось, його запропонував Шрединґер. Воно не влаштувало Дірака з двох причин. По-перше, хвильова функція в цій теорії дає густину ймовірності, що може набувати від’ємних значень. По-друге, у це рівняння входять другі похідні за часом, і тому стан системи задається не лише хвильовою функцією, а і її першою похідною за часом, що суперечить загальним принципам квантової механіки. У зв’язку з цим Дірака дивував той факт, що багатьох фізиків, у тому числі й Бора, до якого він звертався, влаштувало це рівняння.

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

Пізніший період розвитку квантової теорії можна назвати “калькуляційним”. Тисячі наукових праць були присвячені дослідженню різноманітних фізичних явищ із розрахунками на основі фундаментальних рівнянь квантової механіки фізичних величин,

що характеризують ядра, атоми, молекули та їх сукупності в газоподібному, рідкому і твердому станах. Жодного разу квантова гіпотеза М. Планка не зазнала невдач.

Але час до часу фізики поверталися до змісту основної величини квантової механіки — хвильової функції. 1942 року американський фізик-теоретик Річард Фейнман (1918–1988) сформулював ще один варіант квантової механіки через таке поняття як інтеграли за шляхами від амплітуди ймовірності, вигляд якої він постулював, виходячи з ідеї П. Дірака. Цей підхід не дає нових результатів, але знову повертає нас до нібито класичного підрахунку ймовірності переходу квантової частинки з однієї точки простору в іншу за всіма можливими її класичними траєкторіями. Насправді ж використовується знову поняття амплітуди ймовірності, а її вигляд вибирається так, щоб забезпечити перехід до рівняння Шрединґера.

Сьогодні ми спостерігаємо період, який можна назвати “ ψ -ренесансом”, тобто вчені знову намагаються зрозуміти, що таке хвильова функція, майстерно “перекидаючи” мікроскопічні явища на природні для нас макроскопічні масштаби. Теперішні інструментальні можливості дають змогу досліджувати експериментально такі тонкі явища, як “живомертвий кіт Шрединґера” та парадокс Айнштейна–Подольського–Розена, завдяки якому винайшли спочатку теоретично, а потім експериментально так зване явище квантової телепортації. У фольклорі фізиків з’явилися такі поняття, як квантова криптографія та квантові комп’ютери, принцип дії яких ґрунтується на незбагнених властивостях ψ -функції, можливості яких є також ще незбагненими.

Завершуємо коротку розповідь про цю незвичайну епоху з усвідомленням того, що саме зв’язок таємничого механізму геніальних здогадок та вимушених кроків, які диктуються грою нашого розуму — логікою, дає змогу пізнавати навколишність у всій її Красі й Гармонії, а також, що створення невеликою кількістю молодих учених нової квантової теорії, а фактично нової фізики, за такий короткий час (1925–1928) є феноменом, який не має прецеденту в історії науки.

ГЛАВА I

ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

§ 1. Опис стану у квантовій механіці

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

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

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

— це рівняння Максвелла, які своєю чергою є узагальненням експериментальних фактів, нагромаджених у дослідах Ш. Кулона, Г. К. Ерстеда, А. Ампера, М. Фарадея.

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

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

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

Перейдімо до аналізу цих експериментів. Розгляньмо спрощений варіант установки, на якій будемо вивчати дифракцію не на реальній кристалічній ґратці, а на екрані з двома щілинами. Проходження електронів крізь дві щілини є, мабуть, найзнаменитішим уявним фізичним експериментом, який майстерно використав Р. Фейнман¹ для демонстрації ідеї хвильових властивостей частинок у своїх не менш знаменитих лекціях з фізики [12].

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

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

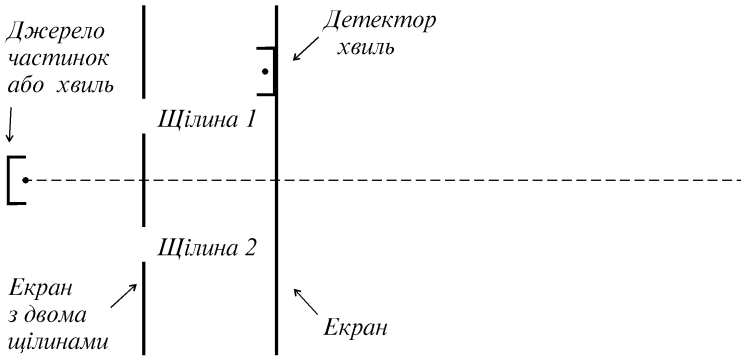


Рис. 1. Експериментальна установка для дослідження розсіювання хвиль і частинок на двох щілинах (щілини вважаємо однаковими).

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

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

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

тобто маємо класичний закон додавання ймовірностей.

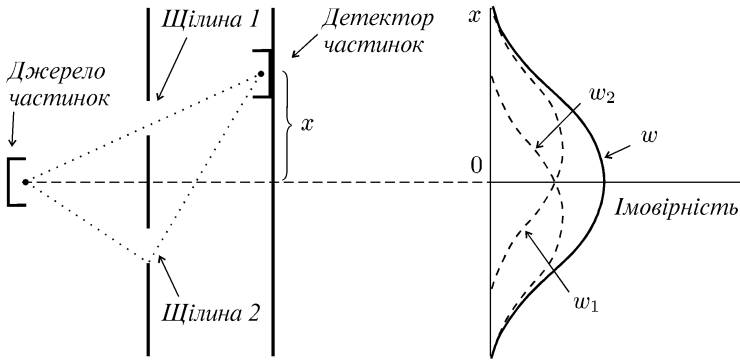


Рис. 2. Експеримент із розсіяння класичних частинок.

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

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

$$A = A_1 + A_2,$$

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

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

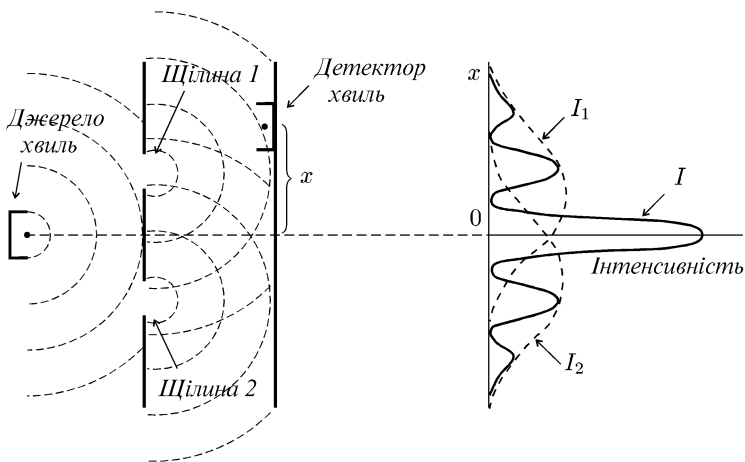


Рис. 3. Дифракція хвиль на двох щілинах.

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

Отже, електрон як частинка, що проходить щілини як ціле (півелектрона, як добре відомо з дослідів, ніхто не спостерігав), потрапляє в детектор у точці x і реєструється ним. Після цього наступний електрон незалежно від попереднього (це і є дослід з

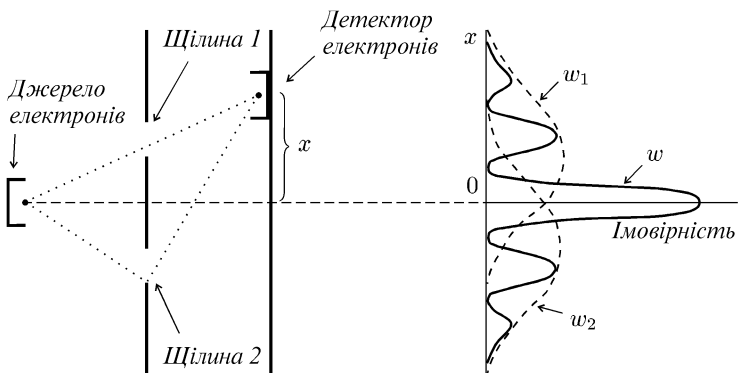


Рис. 4. Дифракція електронів на двох щілинах.

“поодинокими” електронами) проходить через систему двох щілин і фіксується детектором. Багатократне повторення цього приводить до інтерференційної картинки, аналогічної до тієї, яку отримували для хвиль у досліді 2. Складається враження, що кожен наступний електрон “знає”, у яку точку потрапив попередній, і вибирає для себе точку x так, щоб утворилась інтерференційна крива. . .

Статистичний, тобто ймовірнісний, опис класичних частинок у першому досліді є лише, так би мовити, нашою примхою, оскільки ми маємо у своєму розпорядженні закони Ньютона, розв’язок яких дає траєкторію частинки, і щоразу (коли частинка вилітає з джерела) можна передбачити, в яку точку екрана вона потрапляє. Зовсім іншу ситуацію маємо для квантових частинок, тобто для електронів. Це означає, щонайменше, що електрон не підкоряється законам класичної механіки. Отже, для опису його стану потрібно шукати інші характеристики, ніж, скажімо, координату та імпульс, якими успішно оперує класична механіка.

Оскільки крива ймовірності потрапляння електронів на екран з детектором за своїми характеристиками фактично збігається з кривою інтенсивності хвиль, що інтерферують, то це наводить на думку використати для підрахунку ймовірностей хвильовий рецепт. Таким чином, для пояснення експерименту з електронами ми змушені ввести величину, подібну до амплітуди хвиль на воді, і цим самим розширити саме поняття ймовірності. Отже, введемо,

взагалі кажучи, комплексну величину ψ , яку назовемо амплітудою ймовірності, так що сама ймовірність

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

— це і є трактування М. Борна фізичного змісту хвиль де Бройля. У зв'язку з цим величину ψ називають також хвильовою функцією. Замість класичного закону додавання ймовірностей уведемо закон додавання амплітуд ймовірностей:

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

де ψ_1 — амплітуда ймовірності того, що електрон потрапляє в детектор, проходячи щілину 1, ψ_2 — амплітуда ймовірності того, що електрон потрапляє в детектор через щілину 2. Квадрат модуля амплітуди ψ дорівнює

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

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

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

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

Таким чином, повну ймовірність w визначає квантовомеханічний закон додавання ймовірностей

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

Саме цю інтерференційну криву ми і спостерігаємо на експерименті.

Інтерференційна картинка зникає, якщо відомо, крізь який отвір проходять електрони. Інакше кажучи, якщо ми зможемо фіксувати, крізь яку щілину проходить кожен електрон, то інтерференції хвиль де Бройля немає і ми дістаємо класичний закон додавання ймовірностей. Послідовні твердження однозначно приведуть нас до відсутності інтерференційної картинки, якщо ми приймемо, що електрон проходить крізь певний отвір. Тобто інтерференція відбувається лише тоді, коли ми відмовимось ставити запитання: крізь яку щілину пройшов електрон. Лише в тому разі, коли ми надаємо електрону можливість “вибрати” одночасно два шляхи, отримаємо інтерференцію. Весь парадокс у цьому і є, що електрон не розпадається на дві частини, на екрані електрон фіксується як одне ціле — частинка, а крізь отвори проходить

як хвиля. У цьому полягає зміст твердження про корпускулярно-хвильовий дуалізм частинок мікросвіту, з яким людський розум змагається від початку виникнення квантової механіки, намагаючись замінити його на щось зрозуміліше². Отже, така характеристика частинки, як координата, виникає “на запит” експериментатора, коли він ставить дослід з локалізації частинки, але при цьому зникає інтерференційна картинка. Тобто до цього експерименту частинка не мала певного значення координати. Фізики, що схильні до філософських розмірковувань, ставлять таке запитання: чи означає це, що така величина, як координата електрона, виникає лише завдяки його взаємодії з приладом, який фіксує електрон, чи електрон потенційно має цю властивість, а експеримент лише уявляє її? У зв’язку з цим не так легко спростовувати твердження про те, що закон додавання амплітуд імовірностей є лише незрозумілим рецептом, за яким ми досліджуємо Природу.

Ми щойно подали так звану копенгагенську інтерпретацію, або трактування, квантової механіки. Назва пішла від того, що значною мірою її творив Нільс Бор, який працював у Копенгагені. Великий внесок у творення цієї інтерпретації зробили і В. Гайзенберг, М. Борн та інші творці квантової механіки, однак саме Н. Бор з його авторитетом і здатністю переконувати був найбільшим її прихильником і захисником.

“Господь Бог не грає в кості” — цей вислів А. Айнштейна передає зміст так званої теорії схованих параметрів. Суть її полягає в тому, що ймовірність у квантовій механіці є наслідком того, що нам не вдається врахувати всі незалежні змінні, які описують квантомеханічний об’єкт. Наприклад, термодинамічні величини, такі, як тиск, температура та інші, є усередненими значеннями величин, що залежать від імпульсів та координат молекул, так би мовити, схованих параметрів, які не можуть бути виявлені термодинамічними методами. Або якщо ще раз звернутись до нашого першого дослід з розсіяння класичних частинок, то такими схованими параметрами також є координати та імпульси. Ми просто замінили точний причинний опис через рівняння Ньютона на ймовірнісний статистичний, не бажаючи розв’язувати ці рівняння

²Це зачароване місце в квантовій механіці. І скільки б ми не повертали-ся до нього, щоб збагнути нашим класичним мисленням поведінку частинок мікросвіту, нас завжди чекатиме невдача, як і гоголівського героя, що намагався затанцювати в такому “обманному” місці (М. В. Гоголь. “Зачароване місце” (1832 р.)).

із щораз іншими початковими умовами при вилітанні частинок із джерела та детально описувати профіль щілин, на яких відбувається розсіяння.

Отже, можливо, що існують сховані класичні параметри, яких ми ще не можемо знайти і які позбавлять нас необхідності оперувати ймовірнісною інтерпретацією хвильової функції. Однак жоден дослід до цього часу не виявив цих схованих параметрів, не виявлено також жодного експериментального факту, який би суперечив основам квантової механіки. Відповідь Н. Бора на вислів А. Айнштейна в цьому контексті вагома: “Не наша журба — приписувати Богу, як йому слід керувати цим світом”.

Доведення відсутності схованих параметрів та внутрішньої несуперечності квантової механіки належить Йоганові фон Нейману (1932 р.): введення схованих параметрів неможливе без радикальних змін основ квантової механіки. Однак це доведення ґрунтується на припущенні, що не дозволяє говорити про його задовільний рівень строгості³. Пізніше ми ще повернемося до детального обговорення цього питання на основі так званих нерівностей Белла, виведених із припущення існування схованих параметрів. Квантовомеханічні рецепти розрахунку фізичних величин суперечать цим нерівностям, що вказує на внутрішню несуперечливість квантової механіки. На наш погляд, дифракція електронів на кристалах є прямим експериментальним доказом відсутності схованих параметрів. Якщо “пристрій” зі схованих параметрів визначає, у яку точку на екрані потрапить частинка в нашому дифракційному досліді, то звідки він знає, чи закрили ми один з отворів, чи ні? Хоча відповідь на запитання можна шукати в першій версії теорії схованих параметрів, яку подав сам Луї де Бройль у 1925 році введенням поняття “хвилі-пілота”, що зв’язана із частинкою і відповідає за її рух. Пізніше цю ідею розвинув Д. Бом (1917–1992). За такою інтерпретацією квантової механіки, вимірювання координат частинки спотворює хвилю-пілота в її оточенні і тим самим знищує інформацію про частинку. Особливістю цієї теорії є її нелокальність — вимірювання спотворює хвилю, яка з означення є нелокальною, хоча частинка може бути точно злокалізована. Слабкістю такого підходу є те, що природа й механізм зв’язку частинки з її хвилею-пілотом залишаються загадковими. А крім

³На це ще в 1935 р. звернула увагу Грете Герман, що, однак, не бралось до уваги аж до 1966 р., коли його детально дослідив ірландський фізик Джон Белл. За його словами, це доведення є “смішною помилкою фон Неймана”.

того, частинка фактично є неспостережною, оскільки експериментатор не має до неї прямого доступу, завжди “наштовхуючись” на хвилю-пілота. Теорія схованих параметрів — це ще одна спроба нашого мислення збагнути явища мікросвіту через звичні нам поняття макроскопічного рівня з його класичним лапласівським детермінізмом (див. Відступ 1 наприкінці параграфа)⁴.

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

Те ж саме відбувається при інтерференції хвиль де Бройля. Природа й тут пішла найпростішим шляхом. Цікаво, що цю арифметику, яку Природа вибрала для підрахунку ймовірності в мікросвіті, вона використовує й в макросвіті для обчислень довжин суми векторних величин. Ми давно, ще зі шкільних часів, знаємо “паралелограм сил” і чомусь менше дивуємось. Справді, вираз для квантовомеханічного закону додавання ймовірностей є нічим іншим, як теоремою косинусів. Якщо ми маємо два вектори — а

⁴Тут напрошуються слова:

Ти, розуміє-бистроуме,
Порви пута віковії,
Що скували думку людську!

(Іван Франко, 1880 р.)

та \mathbf{b} , то їх сумою є вектор $\mathbf{c} = \mathbf{a} + \mathbf{b}$, квадрат довжини якого

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

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

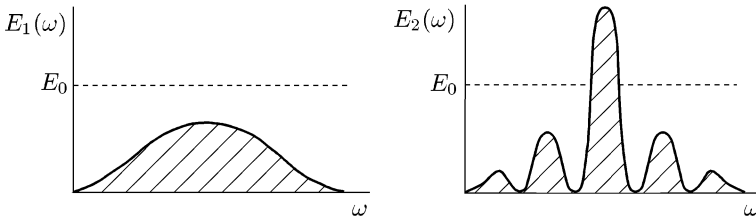


Рис. 5. Ефект підсилення при інтерференції. E_0 — поріг чутливості спостерігача; площі під кривими $E_1(\omega)$ та $E_2(\omega)$ однакові.

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

Звернімо увагу на те, що наш уявний експеримент демонструє хвильові властивості частинок на мікроскопічних об’єктах. Дифракція електронів на макроскопічних щілинах, а не на кристалічній ґратці з її атомними масштабами довжин вимагає спеціальної демонстрації. Незвично й цікаво спостерігати прояв квантовомеханічних закономірностей наочно. Такі експерименти були проведені в 60-х роках ХХ ст. Вони підтвердили результати розрахунків, виконаних на основі рівняння Шрединґера: як і для світла, наявна дифракція Фраунгофера на двох щілинах. Між ін-

шим, ці розрахунки вперше виконав ще в 30-х роках ХХ ст. Войцех Рубінович, який працював у Львові.

Обговорюючи дивну для нас квантову поведінку частинок мікросвіту, ми весь час підсвідомо тримаємо в голові питання: а де проходить межа між мікрочастинками з їх хвильовими властивостями та макротілами з їх, звичною нам, поведінкою. З виразу для довжини хвилі де Бройля $\lambda = 2\pi\hbar/p$ випливає, що корпускулярні властивості домінують при великих значеннях імпульсу p , тобто у макротіл важко виявити хвильові властивості. Пізніше ми детально вивчимо умови, за яких квантові рівняння руху переходять у класичні. А тут зауважимо, що останні дифракційні експерименти підтвердили хвильову природу таких великих об'єктів як біомолекула $C_{44}H_{30}N_4$ (тетрафенілпорфірин з вагою 614 а.о.м.), яка є частиною багатьох складних біомолекул і “обслуговує” центри забарвлення в хлорофілі та гемоглобіні. У молекули фулерену C_{60} з атомною вагою 720 а.о.м. і лінійними розмірами $\sim 10 \text{ \AA}$ також виявлено корпускулярно-хвильовий дуалізм з довжиною хвилі де Бройля $\lambda \simeq 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$. Але рекордом на сьогодні є встановлення дебройлівської інтерференції флуорофулерену $C_{60}F_{48}$ з атомною вагою 1632 а.о.м.⁵ Видається, що вже в недалекому майбутньому можна очікувати експериментального виявлення хвильових властивостей такого утворення як вірус. . .

Відступ 1. Детермінізм Лапласа.

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

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

яке описує детерміновану поведінку деякої класичної системи. Розв'язок цього рівняння

$$x_N = 2^N x_0,$$

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

⁵L. Hackermüller, S. Uttenthaler, K. Hornberger, E. Reiger, B. Brezger, A. Zeilinger, M. Arndt, Phys. Rev. Lett. **91**, 090408 (2003).

Відступ 2.

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

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

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

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

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

§ 2. Хвильова функція

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

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

Постулат. Стан у квантовій механіці задається хвильовою функцією ψ .

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

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

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

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

Рівнозначним термінові “хвильова функція” є термін “амплітуда ймовірності”, або просто “амплітуда стану”, що відбиває фізичний зміст величини ψ . З уваги на те, що закон додавання амплітуд збігається із законом додавання векторів, величину ψ називають також вектором стану.

Якщо частинка рухається у тривимірному просторі, то хвильова функція в декартових координатах залежить від x , y , z , а величина $|\psi(x, y, z; t)|^2$ є густиною ймовірності перебування частинки в околі точки (x, y, z) . Умова нормування має вигляд:

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

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

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

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

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

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

Замість декартових координат можна використовувати будь-які інші, що однозначно задають положення частинки. Розглянемо, наприклад, сферичні координати. Якщо у хвильовій функції $\psi(x, y, z; t)$ замінити декартові координати (x, y, z) на сферичні (r, θ, φ) , згідно з відомими формулами переходу

$$x = r \cos \varphi \sin \theta,$$

$$y = r \sin \varphi \sin \theta,$$

$$z = r \cos \theta,$$

де r — довжина радіус-вектора, що визначає положення частинки, θ — широтний або полярний кут, φ — азимутальний кут, то отримуємо хвильову функцію $\psi(r, \theta, \varphi; t)$ (залишаємо для неї те ж позначення), квадрат модуля якої разом з якобіаном переходу $r^2 \sin \theta$ до сферичних координат дорівнює ймовірності

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

перебування частинки в околі точки (r, θ, φ) . Умова нормування:

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

тобто хвильову функцію нормуємо з вагою. Отже, хвильовою функцією, квадрат модуля якої дорівнює відповідній густині ймовірності, є не $\psi(r, \theta, \varphi; t)$, а $\psi(r, \theta, \varphi; t) \sqrt{r^2 \sin \theta}$.

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

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

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

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

Після заміни декартових координат на узагальнені хвильова функція нормується з якобіаном переходу. Надалі, однак, ми будемо розуміти під $|\psi(q, t)|^2 dq$ відповідну ймовірність, тобто квадрат модуля вихідної хвильової функції, помножений на якобіан переходу.

Отже, якщо перехід від декартових координат до інших іде з якобіаном переходу, то “справжньою” хвильовою функцією $\psi(q, t)$ є вихідна функція із заміною декартових координат \mathbf{r} на узагальнені q , помножена на корінь квадратний з якобіана переходу.

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

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

а сама хвильова функція

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

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

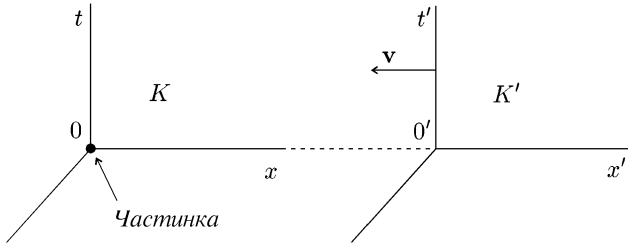


Рис. 6. Стан частинки в різних інерціальних системах відліку.

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

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

— енергія спокою частинки. Цим коливанням відповідає фаза

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

δ_0 — деяка початкова фаза, а знак “мінус” вибраний тут з міркувань зручності. Отже, хвильова функція

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

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

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

Таким чином, фаза

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

де

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

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

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

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

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

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

координати простору Мінковського, а $p_\mu = (E/c, -\mathbf{p})$ — 4-вектор енергії-імпульсу частинки.

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

Приклад 1. Ефект Ааронова–Бома⁶. Повернімось до експериментальної установки з дифракції електронів на двох щілинах. Уведемо в установку безмежно тонкий соленоїд, магнітні силові лінії якого напрямлені перпендикулярно до площини рисунка (див. рис. 7).

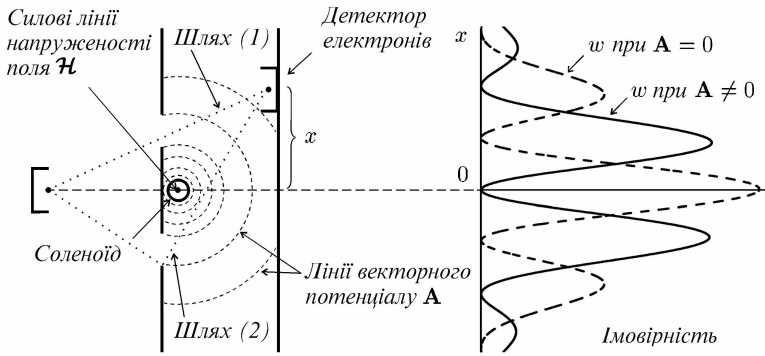


Рис. 7. Зсув інтерференційної картини в ефекті Ааронова–Бома.

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

⁶У. Aharonov, D. Bohm. Significance of electromagnetic potentials in quantum theory // Phys. Rev. **115**, 485–491 (1959).

функції:

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

тут узято до уваги, що \mathbf{A} є функцією координат. Отже, ми отримуємо додаткову різницю фаз

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

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

$$\Delta\delta = \frac{e}{\hbar c} \iint \boldsymbol{\mathcal{H}} \, d\mathbf{S} = \frac{e}{\hbar c} \Phi,$$

де Φ — магнітний потік через поверхню, що охоплена цим контуром, $d\mathbf{S}$ — елемент цієї поверхні. Отже, інтерференційна картинка зсувається і

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

на рис. 7 вона подана промодульованою картинкою від однієї щілини.

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

Приклад 2. Квантування магнітного потоку (Ф. Лондон, 1952 р.)

Захоплений надпровідником магнітний потік (див. рис. 8) змінює фазу хвильової функції куперівських електронних пар, які відповідають за надпровідність (див. попередній приклад):

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

$e^* = 2e$ — заряд пари.

Однозначність хвильової функції при повному обході по штрихованому контуру вимагає, щоб зміна фази була кратною до 2π :

$\Delta\delta = 2\pi n$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Звідси випливає, що магнітний потік квантується:

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

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

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

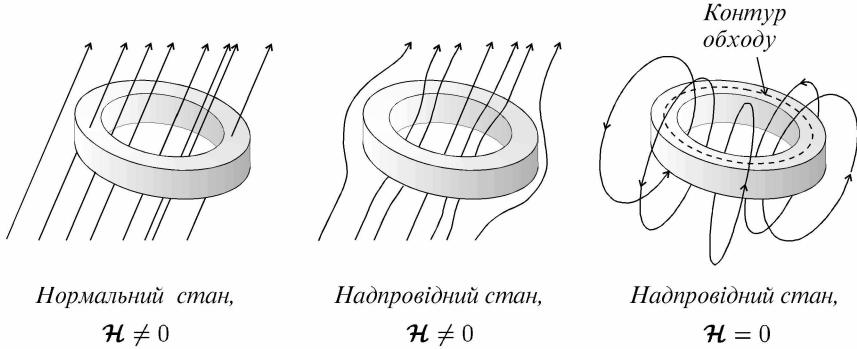


Рис. 8. Квантування магнітного потоку (\mathcal{H} — напруженість зовнішнього магнітного поля).

Приклад 3. Монополь Дірака. П. А. М. Дірак, припустивши існування елементарного магнітного заряду величини μ , показав, що він квантується. Справді, за теоремою Остроградського–Гаусса, потік

$$\iint \mathcal{H} d\mathbf{S} = 4\pi\mu.$$

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

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

хвильової функції електрона повинна бути, внаслідок її однозначності, кратною до 2π :

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

або

$$\mu = \mu_0 n,$$

де квант елементарного магнітного заряду (монополь)

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

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

Приклад 4. Квантування вихрових ліній у надплинному ${}^4\text{He}$.

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

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

Отже, циркуляція швидкості квантується, а елементарний квант:

$$\int \mathbf{v} d\mathbf{r} = 2 \iint \boldsymbol{\omega} d\mathbf{S} = \frac{2\pi\hbar}{m},$$

$d\mathbf{S}$ — елемент поверхні, що охоплена вихровою лінією. Звідси випливає, що для кругового руху мінімальний радіус вихрового кільця $a = (\hbar/m\omega)^{1/2}$, ω — вихрова швидкість.

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

Фази хвильових функцій спарених електронів (куперівських пар) δ_1 та δ_2 “утворюються” разом зі створенням надпровідників. Вирівнювання фаз унаслідок тунельного ефекту викликає тунельний струм:

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

Якщо до контакту прикласти різницю потенціалів V , то фаза хвильової функції змінюється. У класичній електродинаміці

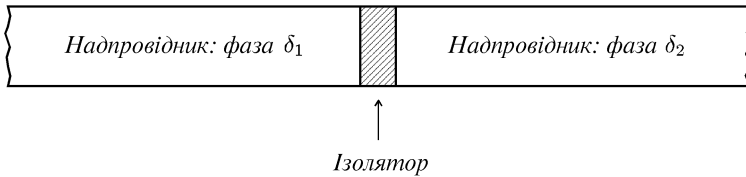


Рис. 9. Ефект Джозефсона.

включення поля зі скалярним потенціалом φ враховують заміною $E \rightarrow E - e^*\varphi$, і відповідно до цього фаза

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

Для сталої різниці потенціалів $V = \varphi_1 - \varphi_2$ “набігає” фаза $(-e^*Vt/\hbar)$, а тунельний струм

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

— нестационарний ефект Джозефсона⁷. Отже, бар’єр може генерувати випромінювання з частотою $\omega = 2eV/\hbar$. Прецизійні вимірювання частоти та різниці потенціалів дали змогу визначити фундаментальну константу e/\hbar з точністю, яка привела до узгодження теоретичних розрахунків й експериментальних вимірювань лембівського зсуву енергетичних рівнів атома водню з точністю до одинадцяти значущих цифр.

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

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

⁷Б. Д. Джозефсон зробив своє відкриття як студент-дипломник у Кембріджі (Нобелівська премія 1973 р. спільно з Л. Есакі та І. Живером — за дослідження тунельних ефектів у твердих тілах).

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

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

Повторна перестановка повертає все на свої місця:

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

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

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

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

На завершення цього параграфу обговоримо питання про знищення інтерференційної картини для електронів, якщо за ними спостерігати або, інакше кажучи, визначати, через яку щілину проходить електрон. При вимірюванні положення електрона, скажімо, за допомогою фотонів біля щілини 1 у досліді 3 початкова фаза збивається і виникає випадкова фаза θ , яка залежить від конкретного акту взаємодії електрона з фотоном (навіть із “мікрохвильовим” фотоном, що має незначний за атомними масштабами імпульс):

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

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

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

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

§ 3. Принцип суперпозиції

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

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

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

C_1, C_2, \dots — комплексні числа.

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

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

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

- 3°. Якщо функції ψ_1, ψ_2, \dots задовольняють деякі рівняння, то і ψ задовольняє ці рівняння. Звідси випливає важливий наслідок принципу суперпозиції: всі рівняння, яким задовольняють хвильові функції у квантовій механіці, є лінійними рівняннями.
- 4°. Коефіцієнти C_1, C_2, \dots дають “вагу” станів ψ_1, ψ_2, \dots в повному стані ψ , тобто визначають міру їх участі у формуванні ψ . Для ортонормованих функцій ψ_1, ψ_2, \dots величина $|C_n|^2$ дорівнює ймовірності реалізації стану ψ_n , причому повна ймовірність

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

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

Таким чином, суть квантовомеханічного принципу суперпозиції полягає в тому, що квантова система з можливих станів обирає не “той або той” стан, а всі зразу, тобто “і той, і той”. Така квантовомеханічна логіка “і-і” радикально відмінна від класичної аристотелівської логіки “або-або”⁸.

Найкраще проілюструвати дію принципу суперпозиції на конкретних прикладах.

Приклад 1. Хвильовий пакет. Питання про хвильовий пакет, тобто про просторове утворення, що складається з набору хвиль де Бройля, виникло з намагання надати класичної наочності фізичному трактуванню хвильової функції.

Розгляньмо групу хвиль де Бройля з близькими значеннями імпульсів $p = \hbar k$ біля значення $p_0 = \hbar k_0$. Нас цікавитиме одновимірний випадок, причому будемо вважати, що хвильовий вектор k змінюється неперервно в проміжку: $k_0 - \Delta/2 \leq k \leq k_0 + \Delta/2$, $\Delta \ll$

⁸Вона співзвучна так званому постмодерністському трактуванню діяльності людини, явищ та подій з характерними для постмодернізму міждисциплінарністю й визнанням рівноправності всіх можливих складових. Цікаво навести ще деякі паралелі до квантовомеханічної логіки “і-і” з інших сфер діяльності людини, що, можливо, підштовхне читачів до дискусії.

Одним із засадничих постулатів громадянського суспільства з його ненавільницькими принципами своєї організації є гасло, що немає “гіршого” чи “ліпшого”, а є “інше” (наприклад, немає малої чи великої нації — є інша), тобто рівноприйнятним є і одне, і друге. Культура Сходу не є гіршою, ніж західноєвропейська культура чи культура Заходу, вона є іншою. Тут логіка “або-або” приводить, як демонструє історія, до малих і великих трагедій як однієї людини, так і спільноти.

Формула “і-і” є також у фундаменті християнської релігії щодо сутності Христа як Боголюдини. Непротиставлення антиномій (як протиріччя між двома судженнями, що однаково доводяться засобами класичної логіки), а їх накладання, тобто інтерференція, уможливило виникнення чогось якісно нового.

Можливо, що механізми нашого мозку, які запускають інтуїтивно-образне або евристично-логічне мислення, що і є причиною так званої проблеми двох культур, можуть творити в особливо обдарованій людині і суперпозиційний образно-логічний стан мислення. Читач сам наведе яскраві приклади людей із цим переплетенням двох культур, творчість яких згенерувала щось зовсім нове, що не розкладається на складові, а є інтерференційним ефектом.

k_0 . Суперпозиційний стан із хвильовою функцією

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

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

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

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

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

Тут уведено позначення

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

З умови нормування

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

знаходимо

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} |C_{k_0}|^2 \frac{4 \sin^2 \left[(x - vt) \frac{\Delta}{2} \right]}{(x - vt)^2} dx \\ &= 4 |C_{k_0}|^2 \frac{\Delta}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 y}{y^2} dy = |C_{k_0}|^2 2\pi \Delta = 1. \end{aligned}$$

Отже, стала нормування

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

Остаточно хвильовий пакет

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi\Delta}} e^{i(k_0x - \omega_{k_0}t)} \frac{\sin\left[(x - vt) \frac{\Delta}{2}\right]}{(x - vt)}.$$

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

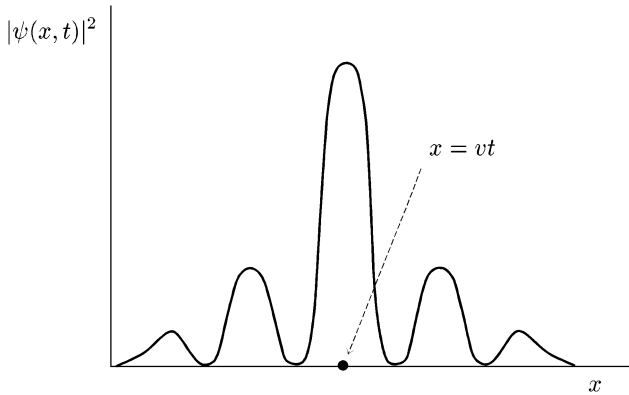


Рис. 10. Хвильовий пакет.

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

$$x - vt = 0.$$

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

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

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

Отже, групова швидкість хвиль де Бройля збігається зі швидкістю частинки.

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

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

Здавалось би, можна говорити, що частинка є утворенням з групи хвиль де Бройля і цим надати фізичного змісту хвильовій функції. Однак такий “наочний” опис стану частинки хвильовим пакетом виявляється неадекватним у квантовій механіці. Хвильовий пакет, як буде показано пізніше на основі точних рівнянь, розпливається з часом. Це зрозуміло, тому що хвилі де Бройля мають дисперсію: фазова швидкість дорівнює ω/k і залежить від довжини хвилі $\lambda = 2\pi/k$. Тут ми не вловили цього “розпливання” внаслідок розкладів величин ω_k та C_k . Зауважимо, між іншим, що електромагнітні хвилі у вакуумі дисперсії не мають.

Розпливання хвильових пакетів можна “вхопити”, якщо формувати їх з точним виразом для частоти $\omega_k = \hbar k^2/2m$ (для вільної частинки) і з необмеженим проміжком зміни хвильового вектора k , але зі швидкоспадаючими коефіцієнтами C_k при великих відхиленнях k від значення k_0 :

$$C_k = C e^{-(k-k_0)^2/4\Delta^2},$$

C — стала нормування, а Δ , як і в попередньому випадку, встановлює проміжок актуальних значень хвильових векторів біля k_0 , тобто тих, які визначають головний внесок в інтеграли за k . Отже, тепер

$$\psi(x, t) = C \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-(k-k_0)^2/4\Delta^2} e^{ikx - i\hbar k^2 t/2m}.$$

Зробімо заміну змінної інтегрування $q = k - k_0$ і після простих перетворень отримаємо:

$$\psi(x, t) = C e^{ik_0 x - i\hbar k_0^2 t / 2m} \times \int_{-\infty}^{\infty} dq \exp \left[-q^2 \left(\frac{1}{4\Delta^2} + \frac{i\hbar t}{2m} \right) + iq \left(x - \frac{\hbar k_0 t}{m} \right) \right].$$

Інтегрування виконуємо з використанням відомого інтеграла Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2 + bx} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{b^2/4a}, \quad \text{Re } a > 0.$$

У результаті

$$\psi(x, t) = C e^{ipx/\hbar - iEt/\hbar} \sqrt{\frac{4\pi\Delta^2}{1 + i2\hbar\Delta^2 t/m}} \times \exp \left[-\frac{\Delta^2(x - vt)^2}{1 + i2\hbar\Delta^2 t/m} \right],$$

де $p = \hbar k_0$, $E = \hbar^2 k_0^2 / 2m$, $v = p/m$. Використаймо тригонометричну форму для комплексної величини в передекспонентному множнику,

$$1 + i2\hbar\Delta^2 t/m = e^{i\varphi} \sqrt{1 + (2\hbar\Delta^2 t/m)^2},$$

$$\varphi = \text{arctg} (2\hbar\Delta^2 t/m),$$

а в показнику експоненти чисельник і знаменник помножмо на величину комплексно спряжену до знаменника і знайдемо, що

$$\psi(x, t) = C e^{ipx/\hbar - iEt/\hbar} \frac{\sqrt{4\pi\Delta^2}}{[4\Delta^2 \langle (\Delta x)^2 \rangle]^{1/4}} e^{i(\alpha - \varphi/2)} \times e^{-(x - vt)^2 / 4 \langle (\Delta x)^2 \rangle},$$

де

$$\alpha = \frac{2\hbar\Delta^4 t(x - vt)^2}{m \left[1 + \left(\frac{2\hbar\Delta^2 t}{m} \right)^2 \right]},$$

а середньоквадратичне відхилення

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = \frac{1}{4\Delta^2} \left[1 + \left(\frac{2\hbar\Delta^2 t}{m} \right)^2 \right].$$

З умови нормування, знову використовуючи інтеграл Пуассона, знаходимо сталу

$$C = \frac{1}{(2\pi)^{3/4} \Delta^{1/2}}$$

і остаточно хвильовий пакет

$$\psi(x, t) = e^{ipx/\hbar - iEt/\hbar} e^{i(\alpha - \varphi/2)} \frac{e^{-(x-vt)^2/4\langle(\Delta x)^2\rangle}}{[2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle]^{1/4}}.$$

Густина ймовірності $|\psi(x, t)|^2$ має вигляд гауссівської кривої зі середньоквадратичним відхиленням $\langle(\Delta x)^2\rangle$, а центр хвильового пакета, як і в попередньому прикладі, пересувається зі швидкістю v . Однак тепер пакет розпливається, як це видно з формули для $\langle(\Delta x)^2\rangle$. Якщо в ній покласти $t = 0$, то матимемо середньоквадратичне відхилення в початковий момент часу

$$\langle(\Delta x)^2\rangle_0 = 1/4\Delta^2$$

і ширину пакета

$$\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle_0} = 1/2\Delta.$$

Ширина хвильового пакета в будь-який момент часу t дорівнює

$$\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle} = \sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle_0 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2 \langle(\Delta x)^2\rangle_0}}$$

і, як бачимо, при великих t збільшується з часом лінійно. Отже, наш пакет розпливається з часом зі швидкістю $\hbar/2m\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle_0}$, $t \rightarrow \infty$.

Наприклад, якщо електрон у момент часу $t = 0$ локалізувати в області $\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle_0} \sim 1 \text{ \AA}$, то через одну секунду він “розпливеться” на область з лінійними розмірами $\sim 1000 \text{ км}$! Це розвіє будь-які наші ілюзії щодо трактування хвильового пакета як частинки.

Нарешті зауважимо, що взагалі хвильовим пакетом називають добуток плоскої хвилі на функцію $\varphi(x, t)$, яка в певний момент часу локалізована у просторі:

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

Приклад 2. Молекулярний йон водню H_2^+ . Ця система складається з двох протонів, між якими рухається електрон (рис. 11).

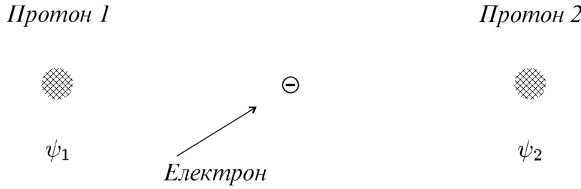


Рис. 11. Молекулярний йон водню.

Нехай ψ_1 — це хвильова функція електрона на протоні 1 при відсутності протона 2, а E_0 — його енергія. На протоні 2, коли відсутній протон 1, відповідно маємо хвильову функцію ψ_2 й енергію, очевидно, також E_0 . Коли ми запускаємо в гру обидва протони, то електрон реалізує суперпозиційний стан

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

З умов симетрії випливає, що

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

а з умови нормування

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

Із цих рівнянь, обмежуючись дійсними розв'язками, знаходимо

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

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

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

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

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

$$E_{\text{I}} = E_0 - \hbar\Omega,$$

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

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

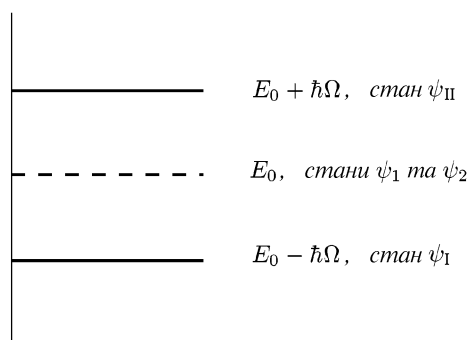


Рис. 12. Енергетичні рівні H_2^+ .

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

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

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

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

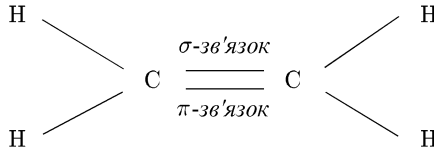


Рис. 13. Молекула C_2H_4 .

Один із подвійних зв'язків, так званий π -зв'язок, є “рухливим”, на ньому є два електрони з протилежно напрямленими спінами. Саме цей зв'язок ми й візьмемо до уваги. Інший, σ -зв'язок, що сильно зв'язує електрони, тут, з погляду принципу суперпозиції, нас не цікавитиме. Ми також не будемо брати до уваги ефекти міжелектронної взаємодії. Якщо на π -зв'язок помістити один електрон, то він може розташуватись або біля першого атома вуглецю з хвильовою функцією ψ_1 , або біля другого з хвильовою функцією ψ_2 . Насправді електрон реалізує обидві можливості одночасно, тобто він поводить себе, як всюдистигаючий герой комедії Карло Гольдоні, а не як нерішучий “осел Буридана”⁹. Отже, як і в Прикладі 2, маємо суперпозиційну хвильову функцію, для якої отримаємо два розв'язки ψ_I та ψ_{II} з енергіями E_I та E_{II} . І в цьому випадку реалізується суперпозиційний стан, коли на енергетичний

⁹“Осел Буридана” — оповідання, що приписують французькому філософові і природодослідникові Жанові Буридану (1300–1357), про осла, який, перебуваючи посередині між двома однаковими оберемками сіна, приречений на голодну смерть, оскільки внаслідок рівноймовірних можливостей він, керуючись класичною логікою “або–або”, не може зробити будь-який вибір. Протилежну “квантову” поведінку “і–і” демонструє Труфальдіно з Бергама — веселий герой знаменитої комедії “Слуга двом панам” італійського драматурга Карло Гольдоні (1707–1793).

рівень $E_1 = E_0 - A$ “сідають” два електрони з протилежними спінами. Тут E_0 — енергія, що відповідає станам ψ_1, ψ_2 ; $A = \hbar\Omega$, Ω — частота пересkokів електрона між атомами вуглецю.

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

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

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

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

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

і відповідними перетвореннями для імпульсу та енергії:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}' + m\mathbf{v},$$

$$E = E' + \mathbf{v}\mathbf{p}' + \frac{mv^2}{2}.$$

Легко показати, що

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

де фаза

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

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

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

то в системі відліку K'

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

індекси у величин δ_1 та δ_2 позначають різні маси у виразі для δ . Отже, ψ та ψ' відрізнятимуться лише фазовим множником за умови, що $m_1 = m_2$; якщо ж $m_1 \neq m_2$, то ψ та ψ' — фізично різні стани, а це суперечить принципіві відносності Галілея. Таким чином, маса частинки в нерелятивістській теорії — величина фіксована.

У релятивістській теорії така суперпозиція можлива тому, що величина $p_\mu x^\mu = Et - \mathbf{p}\mathbf{r} = \text{inv}$ є скалярним добутком 4-векторів координати та імпульсу і при перетвореннях Лоренца є інваріантою. Отже, при переході від K до K' функція $\psi = \psi'$ без додаткової фази. Як приклад такої суперпозиції можна навести систему K^0 та $\overline{K^0}$ мезонів, які є суперпозиційним станом K_L^0 та K_S^0 мезонів, що мають різні маси ($\Delta m \simeq 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$). Приклад цікавий тим, що в розпадах довгоживучого K_L^0 мезона на $\pi^+ + \pi^-$ та $\pi^0 + \pi^0$ мезони (2π -канал) маємо єдиний поки що спостережуваний випадок порушення CP -інваріантності. Другий приклад — це осциляція сонячних нейтрино: кількість нейтрино, що реєструється на Землі, становить приблизно $1/3$ від того, що вимагає теорія циклів ядерних реакцій на Сонці. Припускається, що стани нейтрино — це суперпозиційні стани електронного нейтрино ν_e , мюонного нейтрино ν_μ та тау-нейтрино ν_τ і на шляху від Сонця (особливо в його надрах) до Землі відбуваються взаємні перетворення нейтрино за умови, що їхні маси спокую не дорівнюють нулеві¹⁰. Приклад реє-

¹⁰Наявність маси у нейтрино частково розв'язує відому проблему темної речовини Всесвіту. Сучасні спостереження аномалій у поведінці зір і галактик дозволяють зробити висновок про існування у Всесвіті темної матерії (речовини, невидимої в електромагнітних променях) і "розмазаной" по всьому простору темної енергії, частина якої породжена квантовими флюктуаціями речовини. Кількість цієї схованої матерії в декілька разів перевищує видиму речовину. Претендентами на роль невидимих частинок є гіпотетичні слабковзаємодіючі масивні частинки, так звані вімпи і супервімпи (назва походить від абревіатури WIMP — weakly interacting massive particle). Тут цікаво навести паралель із тим, як у 40-х роках XIX ст. французький астроном Урбен Левер'є прийшов до висновку, що аномальна поведінка планети Уран зумовлена існуванням невидимого масивного об'єкта, який збурює орбіту Урана — так було відкрито планету Нептун.

Щодо темної енергії, на яку, з огляду на її мализну, не може претендувати космологічний член в рівняннях загальної теорії відносності, то, можливо, її, насправді, і немає потреби вводити взагалі, а натомість "відпустити" гравітаційну сталу і дати їй можливість змінюватись у просторі і часі, підкоривши її деяким рівнянням так, щоб пояснити спостережувані явища. Це, очевидно,

струє один тип нейтрино, наприклад, ν_e .

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

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

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

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

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

Чому ж у класичній механіці частинка рухається по одній траєкторії? Ми ж це знаємо і щодня спостерігаємо візуально! Уся тонкість полягає в тому, що стала Планка $\hbar \sim 10^{-27}$ г·см²/сек, а дія у класичній механіці $S \sim 1$ г·см²/сек, тобто $S/\hbar \sim 10^{27}$ — це дуже велике число, фактично ми маємо справу з прикладом “фізичної безмежності”, $S/\hbar \rightarrow \infty$. Тому функція $e^{iS/\hbar}$ є швидко осцилюючою функцією при переході від однієї траєкторії до іншої, причому

означає відмову від застосовності загальної теорії відносності на великих космологічних відстанях. Такий підхід передбачає малі поправки до загальної теорії відносності, але такі, що можна виявити експериментально і в межах Сонячної системи.

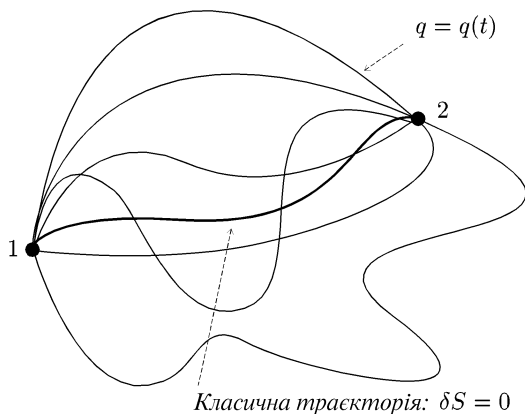


Рис. 14. Можливі траєкторії руху частинки.

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

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

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

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

Нехай у молекулярному кристалі (типу O_2) збуджена молекула під номером n , стан якої описується хвильовою функцією ψ_n . Унаслідок диполь–дипольної взаємодії це збудження мандрує по

кристалу, стан якого описується також суперпозиційною функцією, записаною вище. Такий збуджений стан кристала називають екситоном.

Основний стан феромагнітного кристала відповідає орієнтації в одному напрямку власних магнітних моментів атомів. Якщо на n -тому атомі перевернути магнітний момент і описувати такий збуджений стан кристала хвильовою функцією ψ_n , то реалізується стан ψ , що є лінійною суперпозицією станів ψ_1, ψ_2, \dots . Цей суперпозиційний стан ψ описує поширення перевороту магнітного моменту з назвою “магنون”.

Приклад 7. Явище биття. Цікаво розглянути часову залежність імовірності перебування частинки в тому чи іншому стані, між якими можливі переходи — квантовомеханічне явище биття. Прикладом є молекула аміаку NH_3 , яка має форму піраміди. Азот у ній може знаходитись з одного або з іншого боку площини атомів водню (з усіх можливих станів молекули нас цікавлять саме ці). Внаслідок цього енергія може набувати два значення: $E_0 - A$ та $E_0 + A$, де A — обмінна енергія. Причому амплітуди C_1, C_2 ймовірностей того, що азот перебуває відповідно у станах ψ_1, ψ_2 , залежать від часу суперпозиційно,

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

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

а самі ймовірності

$$|C_1|^2 = \cos^2 \Omega t,$$

$$|C_2|^2 = \sin^2 \Omega t,$$

де $\Omega = A/\hbar$ — частота “перетікання” ймовірності зі стану ψ_1 у стан ψ_2 . Якщо в момент часу $t = 0$ атом азоту є у стані ψ_1 , то через час $T = \pi/(2\Omega)$ він “пробереться” у стан ψ_2 .

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

Цікаво навести приклад явища биття з класичної фізики, а саме, з музичної акустики. Скрипкова група інструментів має добре

відомий недолік — так званий “вовчий тон”. Тобто є одна нота в інструмента (високої якості), якій важко надати тривале стійке звучання: вона стрибком змінюється за тембром то до низьких, то до високих гармонік. Виявляється, що на цій “вовчій ноті” основний тон коливань струни майже збігається з резонансною частотою корпусу. Енергія при цьому з частотою биття переходить від струни до корпусу (струна звучить тоді на другій гармоніці — оскільки смичок рухається) і навпаки. Це явище експериментально дослідив індійський фізик Ч. Раман (1918 р.), спостерігаючи одночасно коливання струни та корпусу¹¹.

§ 4. Парадокси квантової механіки

Велику роль у пізнанні мікросвіту мали дискусії між ученими, які створили квантову теорію або відіграли важливу роль у її розвитку. Кожен із цих великих людей так і не досягнув того “добротного” розуміння квантової механіки, на яке нас штовхає повсякденний досвід. Вони по-різному висловлювали своє незадоволення та здивування з приводу того, якої форми врешті-решт набула квантова механіка. Ці дискусії породжували різні парадокси. Для ілюстрації атмосфери, у якій велись дискусії, наведемо тут лише три з багатьох парадоксів.

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

¹¹Ч. Раман, як відомо, у 1930 році отримав Нобелівську премію за відкриття явища комбінаційного розсіювання світла.

тобто маємо живомертвого kota:

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

де замість ψ ми ввели дужки $|\ \rangle$, що позначають амплітуду стану. Суть парадокса полягає в тому, що після потрапляння фотона в скриньку стан kota є недетермінованим, тобто таким, що принципово не має певного значення (живомертвий кіт). Виходить, що опис ситуації залежить від того, відкрили ми скриньку, щоб побачити стан kota, чи не відкривали її. Насправді, недетермінованість і зникає саме в момент взаємодії фотона з пристроєм.

Парадокс де Бройля. У Парижі знаходиться закрита скринька. У ній є одна частинка, яка дзеркально відбивається від стінок. У скриньку вставляється перегородка також із дзеркально відбиваючими стінками, яка ділить її на дві рівні скриньки, що відокремлюються. Одну з них відправляють до Львова, а другу залишають у Парижі. У якій зі скриньок знаходиться частинка, повністю не детерміновано: це не означає, що частинка десь є, а нам просто невідомо де. Це означає, що не існує певного місця перебування частинки, тобто немає сенсу запитувати, де ж все-таки вона є. У Львові ставиться експеримент з виявлення частинки. Парадокс полягає в тому, що результат експерименту у Львові миттєво впливає на ситуацію в Парижі, тобто детермінованість миттєво поширюється до Парижа (безвідносно до того, чи є про це інформація в Парижі, чи її там немає).

Якщо аналізувати цю ситуацію з позиції класичної фізики, то частинка десь знаходиться, але нам невідомо де саме. Тобто стан частинки є детермінований і відкривання скриньки лише інформує нас про те, чи є вона у Львові, чи немає. Квантова механіка стверджує повну недетермінованість стану частинки.

Парадокс Айнштейна–Подольського–Розена. З метою довести, що квантова механіка дає неповний опис фізичних систем, А. Айнштейн, Б. Подольський і Н. Розен 1935 року опублікували статтю, в якій запропонували ситуацію, подібну до парадокса де Бройля. Зауважимо, що парадокс Шредингера з його живомертвим котом був реакцією на цю статтю. Отже, нехай маємо дві частинки, відстань між якими дорівнює сталій величині x_0 , а їхній повний імпульс дорівнює p . Величина x_0 може мати будь-яке значення.

Таку систему частинок тепер називають EPR-парою (аббревіатура походить від перших літер прізвищ в англійській мові авторів парадокса). Суть парадокса полягає в тому, що, вимірюючи імпульс однієї з частинок, ми моментально знаємо в той самий момент значення імпульсу другої частинки, “не торкаючись її”, якою великою не була б відстань між ними x_0 . Таким чином, інформація поширюється зі швидкістю більшою, ніж швидкість світла (маємо суттєву нелокальність квантової теорії), і вимір величини для однієї з частинок впливає на детермінованість відповідних величин інших частинок. Крім того, стверджують, що вимірювання координати та імпульсу, наприклад першої частинки, дає змогу отримати певні значення координати та імпульсу другої частинки, не вимірюючи їх безпосередньо. Тобто ці величини існують одночасно, а це заборонено принципом невизначеностей Гайзенберга. Ми ще не раз будемо повертатись до цього EPR-парадокса, детальне вивчення якого врешті-решт привело до експериментальної реалізації так званої квантової телепортації.

§ 5. Хвильова функція вільної частинки

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

Почнемо з одновимірного випадку, коли

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

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

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

В одновимірному випадку величину k точніше було б називати хвильовим числом, а не хвильовим вектором, але сподіваємось, що це не буде приводити до непорозуміння.

Розглядаємо нерелятивістський випадок, коли енергія вільної частинки

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

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

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

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

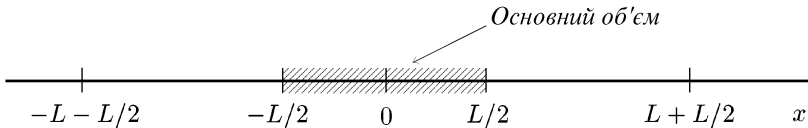


Рис. 15. Розбиття простору на скриньки об'ємом L .

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

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

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

що ми не можемо замінити граничних умов періодичності на умови $\psi(0) = \psi(L) = 0$ — це інша задача: частинка, яка рухається в потенціальній ямі з безмежно високими стінками, і отже, вона вже не є вільною.

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

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

отже,

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

Таким чином, імпульс й енергія квантуються:

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

Умова нормування

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

дає

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

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

Таким чином, нормована хвильова функція вільної частинки

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

де k вказує значення імпульсу (індекс стану).

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

$$V = L_1 L_2 L_3.$$

Хвильова функція

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

хвильовий вектор

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

причому компоненти

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

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

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

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

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

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

Розглянемо інтеграл

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

Отже,

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

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

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

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

З теорії рядів Фур'є добре відомо, що система функцій $\{\dots, \psi_k(x), \dots\}$ є повною (або замкнутою). Це означає, що довільну функцію можна зобразити рядом:

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

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

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

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

Таким чином,

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

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

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

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

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

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

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

Функції C_k повинні задовольняти умову нормування

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

Перевіримо:

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

тут

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

— дельта-функція Дірака.

За означенням δ -функції

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

Тому, продовжуючи рівність, маємо

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

Отже, умова нормування задовольняється.

Покажемо тепер, що ми справді маємо справу з δ -функцією:

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

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

Далі, якщо $f(x)$ — “хороша” функція¹², то

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

тому що

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

Це і доводить твердження, що

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

і також, що

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

¹²Термін “хороша”, або “цивілізована”, функція означає, що вона сама та її похідні (хоча й не всі) є неперервними.

Узагальнення на тривимірний випадок:

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

де скорочено позначено

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

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

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

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

k — неперервна величина, тому що немає граничних умов, які квантують імпульс. Надалі зосередимо увагу на просторовій змінній, опускаючи час t (для фіксованого часу $\omega t = \text{const}$ — довільний фазовий множник). Отже,

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

Умова нормування не має змісту:

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

Розглянемо вираз

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

Тут

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

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

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

оскільки

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

Отже,

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

— як і повинно бути за означенням δ -функції.

Виберемо сталу нормування $C = 1/\sqrt{2\pi}$ й отримаємо

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

тоді хвильові функції нормуються на δ -функцію від хвильових векторів:

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

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

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

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

— хвильова функція, що нормується на δ -функцію від імпульсів.

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

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

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

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

Узагальнення на тривимірний випадок випишімо без зайвих пояснень. Хвильова функція нормована на δ -функцію від імпульсів:

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

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

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

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

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

обернене перетворення

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

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

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

Зосередимо увагу на величині

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

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

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

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

Отже, в нашому випадку

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

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

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

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

або для імпульсів

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

Відповідно до цього при $L \rightarrow \infty$

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

отже,

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

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

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

На завершення параграфу наведемо довідку про дельта-функцію Дірака.

Означення:

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

Конкретні представлення:

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

$$\begin{aligned} 2^\circ. \quad \delta(x) &= \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i\frac{2\pi n}{L}x} = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \cos \frac{2\pi n}{L}x \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \frac{\sin \frac{\pi}{L}(2N+1)x}{\sin \frac{\pi}{L}x}. \end{aligned}$$

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

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

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

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

Властивості:

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

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

$$3^\circ. \quad x\delta(x) = 0, \quad \delta'(x) = -\delta(x) \frac{d}{dx}.$$

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

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

x_j — корені рівняння $f(x_j) = 0$.

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

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

$$\psi(x) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-x^2/2l^2}, \quad l = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

— амплітуда квантових коливань, m — маса осцилятора, ω — частота,

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

Знаходимо амплітуду

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

$$= \frac{1}{(\pi \hbar m \omega)^{1/4}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m\hbar\omega}\right).$$

Ми скористались інтегралом:

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

За означенням, шукана функція розподілу

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

Очевидно, повна ймовірність

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

§ 6. Середні значення координати та імпульсу

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

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

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

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

і взагалі для довільної функції $U(x)$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Розгляньмо окремо другий інтеграл і виконаймо ряд простих перетворень:

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

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

З граничних умов періодичності

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

при $x = -L/2$ випливає, що

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

і отже, вираз у фігурних дужках дорівнює нулеві. Тому

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

Тепер, повертаючись до середнього значення імпульсу, маємо:

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

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

Уведемо символічне позначення для операції похідної

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

і “обізьемо” цей оператор оператором імпульсу. Таким чином,

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

Формула подібна до середнього значення координати,

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

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

Аналогічно доводимо, що

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

де квадрат оператора імпульсу

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

Ми вже можемо розраховувати середнє значення кінетичної енергії частинки маси m у стані ψ :

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

де

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

— оператор кінетичної енергії.

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

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

або

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

де оператор повної енергії

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

Цей оператор називають також оператором Гамільтона, або просто гамільтоніаном.

Середнє значення кінетичної енергії можна записати, інтегруючи частинами, ще й так:

$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^*(x) \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) dx \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^*(x) \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right) dx \\
 &= \left(\begin{array}{l} \text{інтегруємо частинами і враховуємо те,} \\ \text{що внесок неінтегрального доданка,} \\ \text{внаслідок умов періодичності, дорівнює нулеві} \end{array} \right) \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \int \frac{d\psi^*(x)}{dx} \frac{d\psi(x)}{dx} dx = \frac{\hbar^2}{2m} \int \left| \frac{d\psi(x)}{dx} \right|^2 dx.
 \end{aligned}$$

Бачимо, що ця величина є завжди додатною, як і повинно бути за означенням. Тепер середнє значення повної енергії

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \int \left| \frac{d\psi(x)}{dx} \right|^2 dx + \int |\psi(x)|^2 U(x) dx.$$

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

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

для довільної функції $U(\mathbf{r})$

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

Для середнього значення імпульсу \mathbf{p}

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

де вектор оператора імпульсу

$$\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{i}\hat{p}_x + \mathbf{j}\hat{p}_y + \mathbf{k}\hat{p}_z;$$

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

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

Оператор кінетичної енергії

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

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

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

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

§ 7. Співвідношення невизначеностей Гайзенберга

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

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

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

і застосуємо до нього нерівність Буняковського–Шварца¹³

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

вибравши

$$f_1(x) = \widehat{\Delta x} \psi(x), \quad f_2(x) = \widehat{\Delta p} \psi(x).$$

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

Далі маємо

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

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

Таким чином, отримуємо нерівність

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

Перетворимо її праву частину:

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

¹³Віктор Якович Буняковський народився в м. Барі Вінницької області в 1804 році, помер у 1889 році в Петербурзі. Навчався в Парижі. Він довів цю нерівність у 1859 р., а Г. А. Шварц опублікував її в 1884 р.

далі

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

Позначимо

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

і покажемо, що це дійсна величина. Справді,

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

тобто $I = I^*$ — величина дійсна.

Отже,

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

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

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

— ми отримали математичне формулювання принципу невизначеностей Гайзенберга.

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

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

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

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

Прилади, що дають змогу виявляти частинки та здійснювати вимірювання їхніх фізичних властивостей, — це фотоемульсія, лічильник частинок, камера Вільсона, бульбашкова камера. В процесі вимірювання фізичних величин, що описують частинку з хвильовою функцією $\psi(\mathbf{r})$, відбувається редукція хвильової функції.

Розгляньмо, наприклад, вимірювання імпульсу частинки. Якщо відбувся акт вимірювання і ми отримали значення імпульсу $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0$, то це означає, що частинки описуються хвильовою

функцією $e^{i\mathbf{p}_0\mathbf{r}/\hbar}/\sqrt{V}$. Це своєю чергою означає, що в розкладі

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

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

Таким чином, квантовомеханічний стан ψ потенційно містить у собі “Все”: кожне вимірювання вбачає в ньому “Щось” своє. Можливо, що кожен результат вимірювання “закидає” у все інший Світ. Кількість цих Світів незлічenna, а конкретна реальність є неперервним процесом вимірювань, тобто витягуванням з квантовомеханічного ψ -моря всього ланцюга альтернативних результатів квантового вимірювання. Цю ще одну інтерпретацію квантової механіки з паралельними Світами запропонував 1957 р. Г. Еверетт, що на ту пору був студентом відомого фізика Джона Віллера, учнем якого був і Р. Фейнман¹⁴.

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

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

¹⁴Іноді можна натрапити на висловлювання про те, що фон Нейман, як авторитетний математик, своїм твердженням про відсутність схованих параметрів відстрашив цілі покоління фізиків від творення альтернативних до Копенгагенської інтерпретацій квантової механіки. На наш погляд, це не так. Фізики змагались у перегонах розв’язування конкретних квантовомеханічних задач, не дуже переймаючись труднощами з інтерпретацією фундаментальних засад цієї науки, але кожне покоління мало своїх представників (Л. де Бройль, Д. Бом, Р. Фейнман, Г. Еверетт, Дж. Белл), які шукали шляхів до наочного пояснення поведінки частинок у квантовому світі. По-перше, історія свідчить, що “божевільні ідеї” генеруються незалежно від того, чи є заборони авторитетів на їх генерування, чи немає. По-друге, квантовомеханічна наука, розвиваючись своїм природним шляхом, підштовхуючи розвиток інструментальних можливостей перевірки теоретичних наслідків, отримала змогу перевірити свої фундаментальні засади. Це яскраво ілюструє експериментальна реалізація квантової телепортації, що своєю чергою ставить на перший план розуміння нелокальності кореляцій або повертає до розгляду ідеї перенесення інформації з надсвітловою швидкістю (наприклад, через тахіонний механізм).

Щоб задовольнити цю умову, необхідно врахувати дві вимоги:

$$\begin{cases} 1). C f_1(x) = f_2(x), & C = \text{const}, \\ 2). I = 0. \end{cases}$$

Тут нерівність Буняковського–Шварца перетворюється в рівність. Тобто

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

Явний вигляд першого рівняння:

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

а його розв'язок

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

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

Друга умова дає

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

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

Ми скористались тим, що

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

Урахуємо, що

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

і отримаємо

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

або

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

Тому хвильова функція

$$\psi(x) = A \exp\left(\frac{ip_0x}{\hbar} - \frac{(\Delta x)^2}{4\langle(\Delta x)^2\rangle}\right).$$

З умови нормування

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

знаходимо

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

і, як завжди, з точністю до фазового множника

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

Остаточно отримаємо шукану хвильову функцію у вигляді вже знайомого нам хвильового пакета

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle)^{1/4}} \exp\left(\frac{ip_0x}{\hbar} - \frac{(x - x_0)^2}{4\langle(\Delta x)^2\rangle}\right),$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Урахувавши це, із співвідношення невизначеностей знаходимо

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

Отже, для енергії маємо

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

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

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

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

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

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

енергія

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

Як і в попередньому прикладі,

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

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

отже, зі співвідношення невизначеностей випливає

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

Використаймо далі очевидну нерівність

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

або

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

Тому

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

Мінімум правої частини цієї нерівності отримуємо коли

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

при цьому енергія

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

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

Зробимо наближений розрахунок енергії основного стану ангармонічного $|x|$ -осцилятора з гамільтоніаном

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \alpha|\hat{x}|.$$

Використовуючи міркування з попередніх прикладів, маємо:

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

Припустимо, що $\langle |\hat{x}| \rangle \simeq \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle}$. Мінімуму енергії E досягаємо при

$$\langle \hat{x}^2 \rangle = \left(\frac{\hbar^2}{4m\alpha} \right)^{2/3},$$

причому

$$E \simeq \frac{3}{2} \left(\frac{\hbar^2\alpha^2}{4m} \right)^{1/3} = 1.190551 \left(\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} \right)^{1/3}.$$

Забігаючи наперед, укажемо, що точне значення числового коефіцієнта дорівнює 1.018793. Як бачимо, наше оціночне значення енергії є досить близьким до точного.

Розгляньмо загальнішу модель ангармонічного осцилятора,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \alpha|\hat{x}|^k, \quad \alpha > 0, \quad k > 0,$$

для якого енергія

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

Припустімо, що хвильова функція, з якою відбувається усереднення для тих значень x , які дають головний внесок у це усереднення, має гауссівський характер, $\psi \sim \exp(-x^2/4\langle \hat{x}^2 \rangle)$. Тоді легко показати, що

$$\langle |x|^k \rangle = \frac{2^{k/2}}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{k}{2} + \frac{1}{2}\right) \langle \hat{x}^2 \rangle^{k/2},$$

мінімум правої частини нерівності для енергії маємо при

$$\langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2 \sqrt{\pi}}{2mk\alpha \Gamma(k/2 + 1/2)} \right)^{\frac{2}{k+2}},$$

і остаточно

$$E \simeq \frac{\hbar^2}{4m} \left(1 + \frac{2}{k} \right) \left[\frac{2mk\alpha}{\hbar^2 \sqrt{\pi}} \Gamma \left(\frac{k}{2} + \frac{1}{2} \right) \right]^{\frac{2}{k+2}}.$$

При $k = 1$

$$E \simeq \frac{3}{2\pi^{1/3}} \left(\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \right)^{1/3} = 1.024176 \left(\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \right)^{1/3},$$

отже, маємо значно ближче значення енергії до точного результату, оскільки тепер зв'язок $\langle |\hat{x}| \rangle = \sqrt{2\langle \hat{x}^2 \rangle / \pi}$ є точнішим, ніж наша попередня груба прикидка $\langle |\hat{x}| \rangle = \langle \hat{x}^2 \rangle^{1/2}$.

При $k = 4$ енергія

$$E \simeq \frac{3}{8} \left(\frac{6\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} = 0.681420 \left(\frac{\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3},$$

що також добре узгоджується з точним значенням числового коефіцієнта 0.667986... для енергії основного стану цієї моделі.

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

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

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

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

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

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

при цьому енергія

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

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

$$a = a_B/Z,$$

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

— радіус Бора.

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

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

Приклад 4. Рідкий гелій. Кінетична енергія атома, який локалізований у рідкому гелії з невизначеністю Δr ,

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

— енергія нульових коливань. Середня відстань між атомами в рідкому гелії ${}^4\text{He}$ є порядку 4.5 \AA , розміри атома — порядку 2.2 \AA , тому, приймаючи $\Delta r \sim 0.5 \text{ \AA}$, отримаємо $K \sim 24^\circ \text{ K}$. Енергія зв'язку $U \simeq -7^\circ \text{ K}$. Отже, $|U| < K$ і система атомів знаходиться в “незв'язаному”, тобто в рідкому стані, і лише при тиску ~ 25 атм рідкий гелій ${}^4\text{He}$ переходить у кристалічний стан. Для ${}^3\text{He}$, внаслідок меншої маси атома, енергія нульових коливань є ще більшою, і для його кристалізації необхідний тиск ~ 30 атм. Отже, той факт, що гелій залишається рідким навіть при температурі абсолютного нуля, є прямим наслідком співвідношення невизначеностей Гайзенберга.

Водень H_2 , хоч і легший, ніж гелій, і енергія нульових коливань ще більша, однак замерзає при скінченній температурі $\sim 14^\circ \text{ K}$. Це пов'язано з сильною взаємодією між молекулами водню.

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

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

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

або, увівши атомні масштаби з метою порівняння їх з ядерними, маємо

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

Беручи до уваги чисельні значення

$$\frac{m e^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV}, \quad \frac{M}{m} \simeq 1836,$$

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0.529 \text{ \AA},$$

знаходимо оцінку лінійних розмірів ядра

$$a = 3 \times 10^{-5} a_B, \quad a = 1.6 \times 10^{-13} \text{ см.}$$

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

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

де так звана стала тонкої структури

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

а чисельно

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

Обидва значення a та m_π є достатньо близькими до спостережуваних. Отже, маса π -мезона на два порядки більша від маси електрона.

Тут цікаво було б зупинитись і поговорити про спектр мас елементарних частинок. Електрон є частинкою з найменшою масою $m_e \simeq 0.511 \text{ MeV}$ серед частинок, що мають ненульову масу спокою¹⁵. Щобільше, за масою він підозріло далеко відірваний від інших частинок. У чому річ? Пізніше ми повернемося до цього питання.

¹⁵На сьогодні експериментально встановлено, що нейтрино має масу спокою не рівну нулеві. Спочатку в моделі електрослабких взаємодій нейтрино вважалося безмасовим, тоді як більшість теорій Великого Об'єднання вимагає, щоб у нейтрино була маса, а експеримент установив лише її верхню межу. Наявність маси в нейтрино частково розв'язує проблему темної матерії Всесвіту і "дозволяє" явище нейтринних осциляцій, що вирішує проблему сонячних нейтрино.

У Прикладі 4 до §3 ми обговорювали проблему нейтринних осциляцій, народжених в атмосфері Землі і вперше виявлених у лабораторії Super-Kamiokande (Японські Альпи) в 1998 році групою японських та американських фізиків. Ці експерименти дають змогу оцінити різницю мас одного з нейтрино відносно мюонного ν_μ . За сучасними експериментальними даними маса кожного з типів нейтрино є в межах від $\sim 0.04 \text{ eV}$ до $\sim 0.28 \text{ eV}$.

ГЛАВА II

МАТЕМАТИЧНИЙ АПАРАТ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

§ 8. Оператори фізичних величин

Завдання квантової механіки, як і кожної науки, полягає в тому, щоб за результатами одних вимірювань передбачити результати інших вимірювань. Таке передбачення, що здійснюється на підставі спеціально поставлених попередніх досліджень, є головною ознакою науки як такої і може бути покладене в основу її означення¹. Однак у квантовій механіці процес вимірювання відрізняється, на відміну від класичної механіки, особливу роль. Самі операції вимірювання, як ми бачили, потребують докладного аналізу, що пов'язано з обмеженням на сумісне визначення, наприклад, координати та імпульсу частинки. Отже, побудова квантової теорії вимагає фундаментальних змін основних класичних уявлень та законів. Так само, як квантовомеханічні явища відрізняються від класичних, так і математичний апарат квантової механіки відмінний від апарату класичної механіки. Математичний апарат квантової механіки є теорією лінійних операторів у гільбертових просторах. Це знаходиться у повній відповідності до того, що самі вимірювання можна розглядати як операції, які здійснюються над фізичними системами.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

або рислою

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

або в математичному записі

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

Ця рівність є частковим випадком загального співвідношення. Уведемо транспонований стосовно до \hat{A} оператор $\tilde{\hat{A}}$ такий, що

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

Порівнюючи з попередньою рівністю, маємо

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

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

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

або в інтегральній формі:

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

Отже, внаслідок дійсності спостережувальних величин, маємо

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

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

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

Розглянемо декілька прикладів. Отже, нехай задано оператор диференціювання $\hat{A} = d/dx$, знайти \hat{A}^+ .

Знайдемо спочатку транспонований оператор. Маємо

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

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

$$\left(\frac{d}{dx} \right) = - \frac{d}{dx}, \quad \left(\frac{d}{dx} \right)^+ = \left(\frac{d}{dx} \right)^* = - \frac{d}{dx}.$$

Таким чином, оператор диференціювання не є ермітовим оператором:

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

Наступний приклад — оператор імпульсу. Задано оператор імпульсу

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

знайти спряжений оператор.

Маємо

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

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

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

Розгляньмо ще так звані оператори породження і знищення. Ці оператори задаються рівностями:

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

де ψ_N — хвильова функція N тотожних частинок, що перебувають в одному й тому ж квантовому стані (наприклад, фотони в лазері). Частинки, що описують такими хвильовими функціями й операторами, називають бозонами або бозе-частинками. Для фермі-частинок хвильові функції та оператори породження і знищення є іншими.

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

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

Розглянемо тепер дії над операторами.

1°. **Сума операторів:**

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

Наприклад,

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

а сума

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

2°. Добуток.

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

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

Беручи загалом, $\varphi_1 \neq \varphi_2$. Наприклад:

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

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

Отже, різниця

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

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

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

Оператор

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

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

3°. Операція спряження добутку операторів.

Розглянемо ряд простих перетворень:

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

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

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

Отже, маємо

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

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

або остаточно

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

Якщо оператори є самоспряженими, то

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

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

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

З іншого боку, за означенням спряженості оператора,

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

тобто, щоб виконувалась перша рівність, необхідно:

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

4°. Симетризований добуток ермітових операторів.

Для двох ермітових операторів симетризований добуток $(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})/2$ є ермітовим оператором. Справді,

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

5°. Антисиметричний добуток із множенням на i .

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

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

6°. **Зображення довільного оператора лінійною комбінацією ермітових операторів.**

Очевидно:

$$\hat{A} = (\hat{A} + \hat{A}^+)/2 + i(\hat{A} - \hat{A}^+)/2i,$$

і отже,

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

де

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

— ермітові оператори.

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

За означенням,

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

Якщо

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

то такий оператор називають унітарним оператором. Унітарний оператор має важливу властивість:

$$\begin{aligned} \int |\hat{A}\psi(q)|^2 dq &= \int (\hat{A}\psi(q))^* \hat{A}\psi(q) dq \\ &= \int \psi^*(q)\hat{A}^+ \hat{A}\psi(q) dq = \int |\psi(q)|^2 dq, \end{aligned}$$

тобто він зберігає норму хвильової функції.

8°. **Функція від оператора \hat{A} .**

Під функцією $f(\hat{A})$ розуміємо розклад функції $f(x)$ у ряд Тейлора за степенями x із заміною x на \hat{A} :

$$f(\hat{A}) = f(0) + f'(0)\hat{A} + \frac{f''(0)}{2!}\hat{A}^2 + \frac{f'''(0)}{3!}\hat{A}^3 + \dots$$

Як бачимо, це означення вимагає аналітичності функції $f = f(x)$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

На цей вираз можна мати два погляди. Якщо нам відомий стан $\psi(q)$, то ми можемо обчислити середнє квадратичне відхилення величини A . Ми також можемо знаходити за цією формулою такі невідомі стани $\psi(q)$, для яких середнє квадратичне відхилення дорівнює нулеві.

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

Отже, нехай

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

або в явному вигляді:

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

Оскільки під інтегралом додатна величина, то цю умову можна записати так:

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

або

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ми вже знайомі з операторами координати, імпульсу, кінетичної та потенціальної енергій. Легко переконатись, що власною функцією оператора імпульсу є плоска хвиля де Бройля

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = C \exp\left(\frac{i\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}\right).$$

Справді, діючи безпосередньо на неї оператором імпульсу $\hat{\mathbf{p}}$, тобто беручи похідні за координатами, маємо:

$$\hat{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}).$$

Ця функція також є і власною функцією оператора кінетичної енергії:

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}),$$

причому оскільки власне значення енергії не залежить від напрямку імпульсу \mathbf{p} , то маємо приклад безмежнократного виродження, адже одному значенню $\mathbf{p}^2/2m$ відповідає безліч функцій $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$, що відрізняються лише напрямком вектора \mathbf{p} .

Оператор моменту імпульсу, або моменту кількості руху², вводимо, використовуючи його класичне означення, простою заміною імпульсу оператором імпульсу.

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

²Можливо, що ця друга назва є дещо старомодною, але за своєю історичною роллю вона варта того, щоб залишити її у вжитку фізиків.

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

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

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

і перейти від $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$, $\partial/\partial z$ до $\partial/\partial r$, $\partial/\partial \varphi$, $\partial/\partial \vartheta$ за загальними правилами. Знайдемо, наприклад, оператор проекції моменту кількості руху \hat{L}_z у сферичних координатах. Маємо:

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

Отже,

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

Рівняння на власні функції та власні значення для нього

$$\hat{L}_z \psi = L_z \psi$$

у сферичних координатах має вигляд:

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

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

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

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

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

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

$$L_z = \hbar m.$$

Сталу нормування $C = 1/\sqrt{2\pi}$ знаходимо з умови нормування

$$\int_0^{2\pi} |\psi(\varphi)|^2 d\varphi = 1.$$

Остаточно

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

Як здійснити перехід до інших змінних у загальному випадку, розглянемо пізніше, а зараз обговоримо рівняння на власні значення для оператора координати. Власною функцією оператора координати $\hat{x} = x$ (беремо одновимірний випадок) з власним значенням x' є дельта-функція:

$$x\psi_{x'}(x) = x'\psi_{x'}(x),$$

$$\psi_{x'}(x) = \delta(x - x').$$

Умови нормування для цієї функції випливають з властивостей дельта-функції і за зовнішнім записом збігаються з умовою нормування плоских хвиль у необмеженому об'ємі:

$$\int \psi_{x''}^*(x)\psi_{x'}(x) dx = \delta(x'' - x'),$$

$$\int \psi_{x''}^*(x')\psi_{x''}(x) dx'' = \delta(x' - x),$$

а значок комплексного спряження, зрозуміло, не несе тут жодного навантаження, його присутність — це данина красі запису формули. Власною функцією оператора потенціальної енергії, залежної від координати, також є дельта-функція.

Наведемо ще декілька прикладів операторів. Оператор трансляції

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

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

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

Оператор трансляції є унітарним оператором

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

Оператор стискання

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

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

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

Тому що

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

оператор

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

$$r = \text{Re } z.$$

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

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

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

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

Подіємо оператором стискання на мінімізуючий хвильовий пакет (див. §7, для спрощення приймаємо, що $p_0 = 0$, $x_0 = 0$)

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

Отже,

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

або

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

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

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

Оператор інверсії

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$f = x^2 p_x,$$

то “претендентів” на відповідний оператор є декілька:

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

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

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

зворотне перетворення

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

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

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

Неоднозначність такого квантування очевидна. Можна по-різному “розставляти” експоненти під знаком інтеграла, отримуючи різні результати³.

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

³Таке розташовування операторів поміж собою нагадує операцію введення голосних при читанні стародавніх рукописів. Як відомо, давнє письмо не мало голосних — мабуть, для економії матеріалу. Тому виникає проблема фактично розшифровування тексту шляхом вставляння знаків голосних між приголосними. Неоднозначність такої процедури очевидна, якщо зважити на те, що іноді такі тексти — це суцільний ланцюг приголосних.

Розглянемо ще декілька прикладів на комутацію операторів. Раніше ми показали, що

$$x\hat{p}_x - \hat{p}_x x = i\hbar,$$

а в загальному випадку легко довести, що

$$x_i \hat{p}_j - \hat{p}_j x_i = i\hbar \delta_{ij}, \quad i, j = x, y, z,$$

або

$$[x_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}.$$

Це нагадує класичні дужки Пуассона для канонічно спряжених змінних. Пригадаймо, що класична дужка Пуассона

$$\{f_1, f_2\}_{\text{кл}} = \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial f_1}{\partial q_j} \frac{\partial f_2}{\partial p_j} - \frac{\partial f_1}{\partial p_j} \frac{\partial f_2}{\partial q_j} \right),$$

де s — число ступенів вільності, а q_j, p_j — канонічно спряжені змінні. Нехай

$$f_1 = x, \quad f_2 = p_x,$$

тоді при $s = 1, q_1 = x, p_1 = p_x$ маємо

$$\{x, p_x\}_{\text{кл}} = 1,$$

а в загальному випадку

$$\{x_i, p_j\}_{\text{кл}} = \delta_{ij}.$$

Крім того, очевидно, що

$$\{x_i, x_j\}_{\text{кл}} = 0, \quad \{p_i, p_j\}_{\text{кл}} = 0.$$

Уведемо ермітовий оператор — квантові дужки Пуассона:

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} \equiv \frac{\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}}{i\hbar},$$

тоді

$$\{\hat{x}_i, \hat{p}_j\} = \delta_{ij}, \quad \{\hat{x}_i, \hat{x}_j\} = 0, \quad \{\hat{p}_i, \hat{p}_j\} = 0.$$

Бачимо повну аналогію з класичними виразами. Подібним чином у цю схему вписуються комутаційні співвідношення для операторів \hat{L}_i :

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

Тобто для квантових дужок Пуассона отримаємо:

$$\{\hat{L}_x, \hat{L}_y\} = \hat{L}_z, \quad \{\hat{L}_z, \hat{L}_x\} = \hat{L}_y, \quad \{\hat{L}_y, \hat{L}_z\} = \hat{L}_x$$

— співвідношення, аналогічні до класичних.

Дужки Пуассона, як класичні, так і квантові, задовольняють тотожність Якобі:

$$\{\hat{A}, \{\hat{B}, \hat{C}\}\} + \{\hat{C}, \{\hat{A}, \hat{B}\}\} + \{\hat{B}, \{\hat{C}, \hat{A}\}\} = 0.$$

Нарешті, якщо взяти будь-яку функцію $f(x)$, то

$$f(x)\hat{p}_x - \hat{p}_x f(x) = i\hbar \frac{df(x)}{dx},$$

або

$$\{f(x), \hat{p}_x\} = \frac{df(x)}{dx}$$

— так само, як і в класичній механіці. Пізніше буде розкрито глибший зміст цієї аналогії.

Питання однозначності зіставлення класичній функції Гамільтона $H = H(q, p)$ квантово-механічного оператора \hat{H} виникає тоді, коли кінетична енергія залежить не лише від імпульсу p , а й від координати q . Тоді одній і тій же класичній функції Гамільтона відповідатиме не один оператор \hat{H} , а декілька, оскільки важливим є порядок множників, що не комутують між собою. Є однак, виняток, коли можна говорити про однозначне зіставлення класичній механічній системі відповідної їй квантової. Якщо описувати систему в декартових координатах, коли кінетична енергія представлена сумою квадратів компонент імпульса, а потенціальна енергія є функцією координат, тоді такої неоднозначності не виникає. Отже, декартова система координат є виділеною. Наслідком її особливості є також і те, що вимірювання імпульсу дозволяє обчислити й кінетичну енергію системи. У криволінійних

координатах, або коли на систему накладено в'язі, такої однозначності вже немає. Особливу увагу питанню зіставлення класичній функції Гамільтона $H = H(q, p)$ квантово-механічного оператора \hat{H} приділив Поль Дірак в другому виданні своєї книжки (у російському перекладі 1932 року, [8]). Критерієм “правильності вибору” квантового оператора Гамільтона з розмаїття можливих є лише дослід.

Часто і справді зручніше працювати не в декартових, а в деяких узагальнених координатах. Серед узагальнених координат також є особливий випадок, коли між класичною і квантовою моделями маємо однозначну відповідність. У цьому випадку можна стартувати з функції Лагранжа $L = L(q, \dot{q})$, в якій переходимо до таких узагальнених координат і швидкостей Q, \dot{Q} , щоб кінетична енергія в функції Лагранжа $L = L(Q, \dot{Q})$ була записана як квадрат узагальненої швидкості (якщо кінетична енергія була пропорційна квадратові \dot{q}). Після чого, беручи до уваги, що новий узагальнений імпульс $P = \dot{Q}$ канонічно спряжений до Q , знаходимо класичну функцію Гамільтона і відповідний їй оператор \hat{H} . Наголосимо, що висновок щодо справедливості такого вибору оператора енергії \hat{H} може дати лише експеримент.

Нарешті торкнемось питання руху тіл у так званому деформованому просторі, тобто з деформованими дужками Пуассона. Для цього розглянемо частинку з координатою q і потенціальною енергією $U = U(q)$. Нехай частинка рухається в деякому середовищі так, що її маса є функцією координати: $m \rightarrow m/f^2$, де $f = f(q)$. Прикладом може слугувати задача про рух електрона в наногетеросистемах, тобто структурах, складених з хімічно різних шарів товщиною порядку нанометра ($\sim 10 \text{ \AA}$), що мають, наприклад, сферичну або циліндричну форму (так звані квантові точки, квантові дроти). У кожному шарі величина ефективної маси електрона має, очевидно, різні значення і отже, є функцією координат.

Оператор кінетичної енергії частинки $\hat{p}^2/2m$, де \hat{p} — оператор імпульсу, канонічно спряжений до q , природно тепер записати так:

$$\frac{(\sqrt{f}\hat{p}\sqrt{f})^2}{2m} = \frac{\sqrt{f}\hat{p}f\hat{p}\sqrt{f}}{2m}.$$

Уведемо оператор

$$\hat{P} = \sqrt{f}\hat{p}\sqrt{f}$$

і тоді гамільтоніан частинки

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + U(q)$$

ззовні має стандартний вигляд, однак оператори \hat{P} і q вже не зображують канонічно спряжених імпульсів та координат (як \hat{p} і q), оскільки їхній комутатор не дорівнює $i\hbar$. Справді, тому що q і f комутують між собою, то

$$q\hat{P} - \hat{P}q = q\sqrt{f}\hat{p}\sqrt{f} - \sqrt{f}\hat{p}\sqrt{f}q = \sqrt{f}(q\hat{p} - \hat{p}q)\sqrt{f} = i\hbar f.$$

Отже, вплив середовища “перекинуто” на комутатор

$$[q, \hat{P}] = i\hbar f.$$

Можемо говорити про рух частинки у просторі, в якому дужка Пуассона zdeформована функцією f .

Якщо деформаційна функція $f = f(q)$, то один із способів переходу від класичного гамільтоніана

$$H = \frac{f^2 p^2}{2m} + U(q)$$

до квантового є такий: уводимо новий імпульс $P = fp$ і нову координату $Q = Q(q)$ таку, щоб класична дужка Пуассона $\{Q, P\} = 1$, тобто щоб $f dQ/dq = 1$ або $Q = \int dq/f + \text{const}$ і звідси знаходимо $q = q(Q)$. В результаті отримаємо гамільтоніан у нових канонічно спряжених змінних і оператор

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + U(q \rightarrow q(Q)).$$

У загальному випадку можна задавати деформаційну функцію, яка залежатиме як від q , так і від \hat{P} , $f = f(q, \hat{P})$. Зрозуміло, що тепер повернення до опису в канонічно-спряжених змінних є аж ніяк не тривіальним, якщо взагалі воно можливе. Отже, ми приходимо до принципово іншого як квантового, так і класичного опису фізичних явищ у некомутативному просторі, ідея якого належить В. Гайзенбергові і підхоплена Р. Паєрлсом, В. Паулі,

Р. Оппенгаймером, Г. Снайдером (який опублікував статтю під назвою “Квантований простір-час”: Phys. Rev. **71**, 38 (1947)) та відновлена пізніше, зокрема в теорії струн.

Приклад 1. Циклоїдальний маятник

Записати оператор Гамільтона частинки маси m , що рухається по циклоїді у вертикальній площині в однорідному полі тяжіння напруженості g :

$$x = a(\varphi + \sin \varphi), \quad y = a(1 - \cos \varphi), \quad -\pi \leq \varphi \leq \pi,$$

a — радіус кола, що творить циклоїду (довільна точка на периметрі кола, яке котиться по прямій лінії, описує циклоїду), φ — кут повороту центра кола відносно осі y .

Функція Лагранжа частинки

$$L = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) - mgy = 2ma^2\dot{\varphi}^2 \cos^2 \frac{\varphi}{2} - 2mga \sin^2 \frac{\varphi}{2}.$$

За означенням, імпульс p_φ , спряжений до координати φ , дорівнює $p_\varphi = 4ma^2\dot{\varphi} \cos^2 \frac{\varphi}{2}$. Природно за узагальнену координату Q вибрати дугу циклоїди, відрховуючи її від початку координат

$$Q = 4a \sin \frac{\varphi}{2}, \quad -4a \leq Q \leq 4a.$$

Тепер функція Лагранжа

$$L = \frac{m\dot{Q}^2}{2} - \frac{m\omega^2}{2}Q^2.$$

Канонічно спряжений до Q узагальнений імпульс

$$P = m\dot{Q} = \frac{p_\varphi}{2a} \cos \frac{\varphi}{2}.$$

Як бачимо, класичний рух частинки — це ізохронні коливання з частотою $\omega = \sqrt{g/4a}$ (при будь-якому початковому відхиленні $Q < 4a$ частинка скочується в найнижче положення за той самий час). Класичний гамільтоніан

$$H = \frac{p_\varphi^2}{8ma^2 \cos^2 \frac{\varphi}{2}} + 2mga \sin^2 \frac{\varphi}{2} = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}Q^2.$$

Для зіставлення з класичною функцією Гамільтона H відповідного їй оператора \hat{H} уводимо оператор імпульсу $P \rightarrow \hat{P}$:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}Q^2,$$

Запишемо оператор \hat{P} через оператор $\hat{p}_\varphi = -i\hbar d/d\varphi$, попередньо симетризувавши класичний вираз для P :

$$\hat{P} = \frac{1}{\sqrt{2a \cos \frac{\varphi}{2}}} \hat{p}_\varphi \frac{1}{\sqrt{2a \cos \frac{\varphi}{2}}}.$$

Зауважимо, що класична дужка Пуассона $\{Q, P\} = 1$. Легко переконатися прямим обчисленням, що комутатор $[Q, \hat{P}] = i\hbar$, і отже, квантова дужка Пуассона також дорівнює одиниці. Із класичним узагальненим імпульсом P можна також зіставити оператор імпульсу \hat{P} у вигляді такої півсуми:

$$\hat{P} = \frac{1}{4a} \left(\hat{p}_\varphi \frac{1}{\cos \frac{\varphi}{2}} + \frac{1}{\cos \frac{\varphi}{2}} \hat{p}_\varphi \right).$$

Елементарні обчислення показують, що комутатор між Q і цим оператором \hat{P} також дорівнює $i\hbar$. Звідси випливає, що неоднозначність зіставлення з класичним імпульсом \hat{P} не змінює спектра власних значень гамільтоніана \hat{H} .

Цікава історія циклоїдального маятника. Й. Бернуллі 1696 року звернувся листом до математиків, у якому запропонував їхній увазі задачу про брахістохрону — криву, рухаючись по якій, частинка в полі тяжіння якнайшвидше скотиться з однієї заданої точки в іншу. Розв'язок цієї задачі дали Й. Бернуллі, Я. Бернуллі, Г. Ляйбніц, І. Ньютон і Г. Лопіталь — брахістохроною виявилася циклоїда.

Приклад 2. Гамільтоніан чорної діри. Задано класичну функцію Гамільтона (у знерозмірених величинах) $H = p^2/2q + q/2$, де канонічно спряжені імпульс p і координата q змінюються в таких межах: $-\infty < p < \infty$, $q > 0$. Такий гамільтоніан виникає при описі динаміки чорної діри в метриці Шварцшільда⁴. Причому H має зміст шварцшільдівської маси, а величина q — це радіус кривизни. Усі величини вимірюються за фундаментальною шкалою: планківська довжина $\sqrt{\hbar G/c^3}$ і маса $\sqrt{\hbar c/G}$. Знайти оператор Гамільтона \hat{H} .

Як бачимо, маємо неоднозначний вибір з розташуванням у першому доданку H операторів координати та імпульсу. Щоб зафіксувати певний вибір, уведемо новий імпульс $P = p/\sqrt{q}$. Канонічно спряжену координату Q знайдемо з умови рівності одиниці класичної дужки Пуассона:

$$\frac{dQ}{dq} \frac{1}{\sqrt{q}} = 1.$$

Розв'язок цього рівняння $Q = 2q^{3/2}/3$, і в нових змінних класична функція Гамільтона

$$H = \frac{P^2}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \right)^{2/3} Q^{2/3},$$

а відповідний квантовий гамільтоніан

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \right)^{2/3} Q^{2/3}, \quad Q > 0,$$

причому $\hat{P} = (q^{-1/2}\hat{p} + \hat{p}q^{-1/2})/2$, а комутатор $[Q, \hat{P}] = i\hbar$.

Вибір оператора \hat{P} , очевидно, є неоднозначним. Наприклад, можна взяти $\hat{P} = q^{-1/4}\hat{p}q^{-1/4}$, однак це не впливає на власні значення оператора \hat{H} ,

⁴К. V. Kuchař, Phys. Rev. D **50**, No. 6, 3961 (1994); J. Louko, Phys. Rev. D **54**, No. 8, 4982 (1996).

оскільки комутатор між Q і \hat{P} залишається незмінним. Фактично певний вибір розташування операторів q і \hat{p} в гамільтоніані \hat{H} ми фіксуємо тим, що оператор кінетичної енергії зображуємо як квадрат імпульсу \hat{P} .

Приклад 3. Класичний опис частинки задає функція Лагранжа (у знерозмірених одиницях) $L = \dot{x}^2/x - x$, $x > 0$. Знайти оператор Гамільтона.

За означенням, імпульс частинки $p = \partial L / \partial \dot{x} = 2\dot{x}/x$ і класична функція Гамільтона $H = \dot{x}p - L = xp^2/4 + x$. При переході від класичних величин x, p до операторів маємо в першому доданку H неоднозначність у їх розташуванні. Перейдімо до нових канонічно спряжених координат й імпульсів Q, P , приймаючи новий імпульс таким, що

$$H = P^2/2 + x,$$

тобто $P = p\sqrt{x/2}$, а координату $Q = Q(x)$ вибираємо так, щоб класична дужка Пуассона $\{Q, P\} = 1$:

$$\sqrt{\frac{x}{2}} \frac{dQ}{dx} = 1,$$

звідси $Q = 2\sqrt{2x}$, $Q \geq 0$. У нових змінних класична функція Гамільтона

$$H = \frac{P^2}{2} + \frac{Q^2}{8}$$

і відповідний квантовий оператор

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2} + \frac{\omega^2 Q^2}{2}, \quad \omega = 1/2$$

описують “обрізаний” ($Q \geq 0$) гармонічний осцилятор. Оператор імпульсу можна вибрати рівним $\hat{P} = (\hat{p}\sqrt{x} + \sqrt{x}\hat{p})/2\sqrt{2}$ або $\hat{P} = x^{1/4}\hat{p}x^{1/4}/\sqrt{2}$, причому легко перевірити, що в обох випадках комутатор $[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar$. Ця неоднозначність у виборі \hat{P} не впливає на спектр власних значень оператора \hat{H} .

Зауважимо, що періодичний рух частинки видно з розв’язку класичних рівнянь руху, $x = 1 + \sin t$ (з початковими умовами $x = \dot{x} = 1$ при $t = 0$).

Приклад 4. Астроїдальний маятник.

Записати оператор Гамільтона частинки маси m , що рухається в однорідному полі тяжіння напруженості g по астроїді: $x = a \sin^3 \theta$, $y = a \cos^3 \theta$, $0 \leq \theta \leq \pi/2$, параметр $a > 0$.

Функція Лагранжа $L = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) - mgy = \frac{m}{2} \left(\frac{3}{2}a\right)^2 \dot{\theta}^2 \sin^2 2\theta - mga \cos^3 \theta$. Зручно вибрати за узагальнену координату Q дугу астроїди (відраховуючи її довжину від кінця):

$$Q = \frac{3}{2}a \cos^2 \theta.$$

Тепер функція Лагранжа

$$L = \frac{m}{2} \dot{Q}^2 - \alpha Q^{3/2}, \quad \alpha = \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{mg}{\sqrt{a}}.$$

Беручи до уваги, що узагальнений імпульс $P = m\dot{Q}$, легко знаходимо класичну функцію Гамільтона і відповідний їй оператор

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \alpha Q^{3/2}, \quad 0 \leq Q \leq \frac{3}{2}a,$$

причому очевидно, що $[Q, \hat{P}] = i\hbar$.

§ 10. Властивості власних функцій і власних значень ермітових операторів

Нехай задано самоспряжений оператор \hat{A} , що відповідає фізичній величині A , яка набуває значення $A_1, A_2, \dots, A_n, \dots$ у станах $\psi_1(q), \psi_2(q), \dots, \psi_n(q), \dots$, які своєю чергою визначаються з рівняння на власні значення для оператора \hat{A} . Сформулюймо деякі властивості A_n і $\psi_n(q)$ у вигляді тверджень, які фактично є теоремами.

Твердження 1. Власні значення ермітових операторів є дійсними.

Це випливає із самого означення, оскільки так ми вводили оператори фізичних величин. Справді, маємо

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

далі здійснімо операцію комплексного спряження цього рівняння:

$$\hat{A}^*\psi_n^*(q) = A_n^*\psi_n^*(q).$$

Помножмо перше рівняння на ψ_n^* , а друге — на ψ_n , проінтегруймо за q і візьмімо різницю (залежність від q будемо випускати явно лише там, де це дійсно потрібно):

$$\int \psi_n^*(q)\hat{A}\psi_n(q)dq - \int \psi_n(q)\hat{A}^*\psi_n^*(q)dq = (A_n - A_n^*) \int |\psi_n(q)|^2 dq.$$

Оскільки

$$\int |\psi_n(q)|^2 dq \neq 0,$$

то

$$A_n = A_n^*.$$

Ця рівність має силу як для дискретного, так і для неперервного спектрів значень величини A .

Твердження 2. Власні функції ермітового оператора, що відповідають різним власним значенням, є ортогональними між собою:

$$\int \psi_n^*(q)\psi_m(q)dq = \delta_{n,m}.$$

Розглянемо спочатку дискретний невідроджений спектр оператора \hat{A} :

$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n,$$

$$\hat{A}\psi_m = A_m\psi_m,$$

$$\hat{A}^*\psi_n^* = A_n\psi_n^*.$$

Друге рівняння множимо на ψ_n^* , третє — на $\psi_m(q)$, інтегруємо за q і беремо різницю:

$$\int \psi_n^*(q)\hat{A}\psi_m(q)dq - \int \psi_m(q)\hat{A}^*\psi_n^*(q)dq = (A_m - A_n)\int \psi_n^*(q)\psi_m(q)dq.$$

$$(A_m - A_n)\int \psi_n^*(q)\psi_m(q)dq = 0.$$

Якщо $A_m \neq A_n$, то

$$\int \psi_n^*(q)\psi_m(q)dq = 0.$$

Якщо $A_m = A_n$, $m = n$, то отримуємо умову нормування

$$\int |\psi_n(q)|^2 dq = 1.$$

Отже, у загальному випадку

$$\int \psi_n^*(q)\psi_m(q)dq = \delta_{n,m}$$

— умова ортогональності. Ми вже мали такі умови для хвильових функцій вільної частинки.

Нехай тепер маємо випадок виродженого дискретного спектра. Отже,

$$\hat{A}\varphi_{n\alpha}(q) = A_n\varphi_{n\alpha}(q),$$

тобто значенню A_n при s -кратному виродженні відповідають s функцій $\varphi_{n1}(q), \varphi_{n2}(q), \dots, \varphi_{ns}(q)$.

Утворимо лінійну комбінацію

$$\psi_{n\beta}(q) = \sum_{\alpha} C_{\alpha\beta}\varphi_{n\alpha}(q), \quad \alpha = 1, \dots, s,$$

яка своєю чергою є власною функцією оператора \hat{A} , що відповідає власному значенню A_n . Коефіцієнти $C_{\alpha\beta}$ підберемо так, щоб нові функції $\psi_{n\beta}(q)$ були ортонормованими:

$$\int \psi_{n\beta'}^*(q)\psi_{n\beta}(q)dq = \delta_{\beta',\beta}$$

— ця умова задає систему рівнянь, з якої визначаємо коефіцієнти $C_{\alpha\beta}$.

Процедура ортогоналізації для виродженого випадку є неоднозначною. Справді, замість набору функцій $\psi_{n\beta}$, візьмемо інший

$$\psi'_{n\gamma} = \sum_{\beta} a_{\gamma\beta}\psi_{n\beta}.$$

Далі

$$\int \psi_{n\gamma'}^*(q)\psi'_{n\gamma}(q)dq = \sum_{\beta'} \sum_{\beta} a_{\gamma'\beta'}^* a_{\gamma\beta} \int \psi_{n\beta'}^*(q)\psi_{n\beta}(q)dq = \sum_{\beta} a_{\gamma'\beta}^* a_{\gamma\beta}.$$

Якщо підібрати коефіцієнти так, щоб (унітарне перетворення)

$$\sum_{\beta} a_{\gamma'\beta}^* a_{\gamma\beta} = \delta_{\gamma',\gamma},$$

то нові функції $\psi'_{n\gamma}(q)$ також будуть задовольняти умову ортогональності. Отже, у випадку виродженого спектра хвильові функції визначаються з точністю до унітарного перетворення.

Таким чином, якщо під індексом n розуміти складний індекс (n, α) , то умову ортогональності пишемо у вигляді

$$\int \psi_n^*(q) \psi_m(q) dq = \delta_{n,m}.$$

Перейдемо до неперервного спектра,

$$\hat{A}\psi_A(q) = A\psi_A(q),$$

A — неперервна величина. Умова ортогональності записується за допомогою δ -функції:

$$\int \psi_A^*(q) \psi_{A'}(q) dq = \delta(A - A')$$

— цю умову ми також уже мали для хвильових функцій вільної частинки, що рухається в необмеженому об'ємі простору.

Твердження 3. Власні функції ермітових операторів утворюють замкнену систему функцій.

Означення замкненості: нехай ми маємо систему (набір) функцій $\psi_1(q), \psi_2(q), \dots, \psi_N(q)$. Візьмімо довільну функцію $\psi(q)$ і спробуймо представити її у вигляді

$$\psi(q) = \sum_{n=1}^{N'} C_n \psi_n(q) + R_{N'}(q),$$

де $\psi_n(q)$ — власні функції ермітового оператора. Система $\{\psi_n(q)\}$ називається замкненою, якщо

$$\lim_{N' \rightarrow N} \int |R_{N'}(q)|^2 dq = \lim_{N' \rightarrow N} \int \left| \psi(q) - \sum_{n=1}^{N'} C_n \psi_n(q) \right|^2 dq = 0,$$

або, іншими словами, коли виконується рівність

$$\psi(q) = \sum_{n=1}^N C_n \psi_n(q),$$

причому N може бути як скінченним числом, так і безмежним.

Розгляньмо ще іншу форму запису умови замкненості:

$$\int |R_N(q)|^2 dq = \int |\psi(q)|^2 dq - \sum_{n=1}^N C_n \int \psi^*(q)\psi_n(q) dq$$

$$- \sum_{n=1}^N C_n^* \int \psi_n^*(q)\psi(q) dq + \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N C_n^* C_m \int \psi_n^*(q)\psi_m(q) dq.$$

Будемо вимагати, щоб

$$\int |R_N(q)|^2 dq = \min,$$

а це означає, що

$$\frac{\delta}{\delta C_n} \int |R_N(q)|^2 dq = 0,$$

звідки

$$- \int \psi^*(q)\psi_n(q) dq + C_n^* = 0,$$

тобто коефіцієнти, що реалізують мінімум величини $\int |R_N|^2 dq$:

$$C_n = \int \psi_n^*(q)\psi(q) dq.$$

Таким чином, при так підібраних коефіцієнтах

$$\int |R_N(q)|^2 dq = \int |\psi(q)|^2 dq - \sum_{n=1}^N |C_n|^2.$$

Отже, умову замкненості запишемо так (рівність Парсеваля):

$$\int |\psi(q)|^2 dq = \sum_{n=1}^N |C_n|^2.$$

Систему функцій $\{\psi_n(q)\}$, що задовольняють цю умову, називають повною системою функцій.

Назва “замкнена система функцій” походить від того, що до сукупності $\{\dots, \psi_n(q), \dots\}$ вже не можна “під’єднати” ще одну функцію, яка була б ортогональною до всіх $\psi_n(q)$. Це можливо

лише, коли всі $C_n = 0$, тобто “під’єднана” функція $\psi(q) = 0$ для всіх q .

Ми приймемо сформульоване вище твердження 3 без доведення. Воно означає, що довільну функцію $\psi(q)$ можна розкласти в ряд за власними функціями ермітового оператора:

$$\psi(q) = \sum_n C_n \psi_n(q),$$

де коефіцієнти розкладу

$$C_n = \int \psi_n^*(q) \psi(q) dq.$$

Якщо значок n приймає й неперервні значення, то під сумою за n слід розуміти як підсумовування, так й інтегрування. Такий розклад ми вже мали: це був ряд Фур’є, тобто розклад у ряд за власними функціями оператора імпульсу, які є нічим іншим, як хвилями де Бройля.

Твердження 4. Власна функція $\psi_0 = \psi_0(q)$, яка відповідає найнижчому власному значенню оператора, не перетворюється в нуль при жодних значеннях координати q (кажуть, що функція не має вузлів).

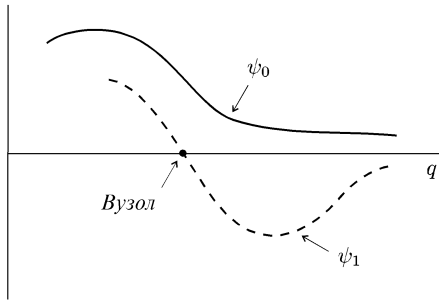


Рис. 16. Хвильові функції основного ψ_0 та першого збудженого ψ_1 станів.

Зауваження:

- 1°. Це твердження, загалом кажучи, правильно лише для хвильової функції однієї частинки.

- 2°. Якщо рух відбувається в обмеженій області простору, то на границі $\psi_0(q) = 0$. Отже, мова йде про нулі функції всередині області.
- 3°. Тому що ψ_0 не змінює знака, її можна вибрати дійсною й додатною, $\psi_0 = \psi_0^* \geq 0$.
- 4°. Найнижче власне значення оператора є невід’яженним. Справді, якщо є дві функції ψ'_0, ψ''_0 , то $\psi_0 = C_1\psi'_0 + C_2\psi''_0$ також є власною функцією з тим самим власним значенням. Підбираючи C_1, C_2 , можна знайти точку q , де $\psi_0 = 0$, що суперечить твердженню 4.
- 5°. Хвильові функції вищих, як кажуть, збуджених станів обов’язково мають вузли. Це впливає з умови ортогональності

$$\int \psi_0(q)\psi_1(q)dq = 0.$$

Справді, функція ψ_1 мусить змінювати знак, щоб “занулити” інтеграл, а це означає, що вона обертається в нуль усередині області зміни q . Це твердження неважко перевірити на системі плоских хвиль. Для комплексної функції вузли мають її дійсна й уявна частини.

§ 11. Співвідношення невизначеностей для фізичних величин, що представляються некомутуючими операторами

Твердження. Якщо два оператори мають спільну систему власних функцій, то вони комутують між собою (необхідна й достатня умова).

Розгляньмо оператори \hat{A}, \hat{B} , власна функція яких $\psi_{A,B}(q)$, а власні значення відповідно A та B . Отже,

$$\hat{A}\psi_{A,B}(q) = A\psi_{A,B}(q),$$

$$\hat{B}\psi_{A,B}(q) = B\psi_{A,B}(q).$$

Довільна функція $\psi(q)$ може бути представлена рядом

$$\psi(q) = \sum_{A,B} C(A,B)\psi_{A,B}(q).$$

Подіємо на цю функцію комутатором

$$\begin{aligned} (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi(q) &= \sum_{A,B} C(A,B)(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_{A,B}(q) \\ &= \sum_{A,B} C(A,B)(AB - BA)\psi_{A,B}(q) = 0. \end{aligned}$$

Таким чином,

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0.$$

Якщо два оператори \hat{A} та \hat{B} комутують між собою, то вони мають спільну систему власних функцій. Доведемо це.

Нехай

$$\hat{A}\psi_A = A\psi_A,$$

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

Розкладаємо функцію ψ_A в ряд за φ_B ,

$$\psi_A = \sum_B C(B)\varphi_B,$$

і подіємо на неї оператором $\hat{A}f(\hat{B})$, де f — довільна функція.

Отже,

$$\hat{A}f(\hat{B})\psi_A = \hat{A} \sum_B C(B)f(\hat{B})\varphi_B = \hat{A} \sum_B C(B)f(B)\varphi_B.$$

З іншого боку,

$$f(\hat{B})\hat{A}\psi_A = f(\hat{B})A\psi_A = A \sum_B C(B)f(\hat{B})\varphi_B = A \sum_B C(B)f(B)\varphi_B.$$

Однак ці два вирази рівні між собою, оскільки оператори \hat{A} та \hat{B} комутують між собою і з цього випливає, що

$$\hat{A}f(\hat{B}) - f(\hat{B})\hat{A} = 0.$$

Отже,

$$\hat{A} \sum_B C(B)f(B)\varphi_B = A \sum_B C(B)f(B)\varphi_B$$

або

$$\sum_B f(B)C(B)[\hat{A}\varphi_B - A\varphi_B] = 0.$$

Унаслідок довільності функції $f(B)$ знаходимо, що

$$\hat{A}\varphi_B = A\varphi_B,$$

тобто φ_B є також власною функцією оператора A , що й потрібно було довести.

Отже, якщо два оператори \hat{A} , \hat{B} мають спільну систему власних функцій $\psi_{A,B}(q)$, то в станах, що описують ці функції, відповідні фізичні величини мають точні значення A , B . Тобто, якщо вимірюємо величину A , то одержуємо значення A , у цьому ж стані вимірювання величини B дає значення B . Тому ми можемо одночасно вимірювати значення фізичних величин, якщо оператори цих величин комутують між собою.

А якщо не комутують? Тоді

$$\hat{A}\psi_A(q) = A\psi_A(q),$$

але

$$\hat{B}\psi_A(q) = \varphi(q),$$

причому $\varphi(q) \neq \lambda\psi_A(q)$, тобто величина B не має певного значення в стані $\psi_A(q)$, у якому фізична величина A має значення A . Ми можемо говорити лише про середнє значення в цьому стані:

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

Перейдемо до кількісної характеристики невизначеностей фізичних величин, оператори яких не комутують.

Нехай задано стан $\psi(q)$, нехай далі комутатор

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

де очевидно \hat{C} — ермітовий оператор. Нагадаймо, що, за умовою, оператори \hat{A} та \hat{B} є ермітовими. Уведемо середні:

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

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

Визначимо оператори відхилень:

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

Розглянемо величину

$$I(\alpha) = \int \left| (\widehat{\Delta A} - \alpha i \widehat{\Delta B}) \psi(q) \right|^2 dq \geq 0,$$

α — дійсний параметр.

Використовуючи ермітовість операторів \hat{A} , \hat{B} , маємо

$$\begin{aligned} I(\alpha) &= \int \left[(\widehat{\Delta A}^* + i\alpha \widehat{\Delta B}^*) \psi^*(q) \right] (\widehat{\Delta A} - i\alpha \widehat{\Delta B}) \psi(q) dq \\ &= \int \psi^*(q) (\widehat{\Delta A} + i\alpha \widehat{\Delta B}) (\widehat{\Delta A} - i\alpha \widehat{\Delta B}) \psi(q) dq \\ &= \langle (\widehat{\Delta A})^2 \rangle + \alpha^2 \langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle + i\alpha \langle \widehat{\Delta B} \widehat{\Delta A} - \widehat{\Delta A} \widehat{\Delta B} \rangle, \\ I(\alpha) &= \langle (\widehat{\Delta A})^2 \rangle + \alpha^2 \langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle + \alpha \langle \hat{C} \rangle. \end{aligned}$$

Ми скористались тут тим, що

$$\widehat{\Delta A} \widehat{\Delta B} - \widehat{\Delta B} \widehat{\Delta A} = \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} = i\hat{C}.$$

Знайдемо таке значення α , яке приносить мінімум функції $I(\alpha)$:

$$I(\alpha) = \min$$

за умови

$$\frac{dI(\alpha)}{d\alpha} = 0,$$

яка дає

$$2\alpha \langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle + \langle \hat{C} \rangle = 0,$$

$$\alpha = -\frac{1}{2} \langle \hat{C} \rangle / \langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle.$$

Тепер маємо

$$I_{\min} = \langle (\widehat{\Delta A})^2 \rangle - \frac{1}{4} \langle \hat{C} \rangle^2 / \langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle \geq 0.$$

Отже, остаточно

$$\langle (\widehat{\Delta A})^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle \geq \frac{\langle \hat{C} \rangle^2}{4}.$$

Ми отримали узагальнене співвідношення невизначеностей. З нього, як частковий випадок, випливають співвідношення Гайзенберга для координати й імпульсу, які ми одержали раніше :

$$\hat{A} = \hat{x}, \quad \hat{B} = \hat{p}, \quad \hat{C} = \hbar,$$

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

Тепер можна також записати подібні співвідношення і для інших операторів, наприклад, для компонент оператора моменту імпульсу:

$$\hat{A} = \hat{L}_x, \quad \hat{B} = \hat{L}_y, \quad \hat{C} = \hbar \hat{L}_z.$$

Тому остаточно

$$\langle (\widehat{\Delta L}_x)^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta L}_y)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \langle \hat{L}_z \rangle^2.$$

Звідси робимо висновок, що x та y компоненти моменту кількості руху не мають певного значення у стані, у якому L_z -компонента набуває певного значення. Якщо усереднення йде за власними функціями оператора \hat{L}_z , то, як ми знаємо, $\langle \hat{L}_z \rangle = \hbar m$, де $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ і отже,

$$\langle (\widehat{\Delta L}_x)^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta L}_y)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^4}{4} m^2.$$

При $m = 0$ маємо тривіальну нерівність

$$\langle (\widehat{\Delta L}_x)^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta L}_y)^2 \rangle \geq 0.$$

Оскільки всі компоненти оператора $\hat{\mathbf{L}}$ є рівноправними, то ця рівність виконується ще для двох пар операторів \hat{L}_x, \hat{L}_z та \hat{L}_y, \hat{L}_z . Отже, компоненти моменту кількості руху не можна виміряти одночасно, за винятком випадку, коли всі вони мають нульові значення.

Одночасне точне вимірювання фізичних величин класу A та B , оператори яких не комутують, неможливе. Точне вимірювання величин A на певній експериментальній установці позбавляє нас інформації щодо величин B . Однак вимір різних фізичних величин A та B на різних експериментальних установках дає нам повнішу взаємодоповнювальну інформацію про властивості квантових систем. У цьому й полягає зміст так званого принципу доповнювальності Бора, що “узаконує” неможливість опису явищ атомних масштабів з тією повнотою, якої вимагає класична механіка з її лапласівським детермінізмом. Ще раз підкреслимо, що мова йде не стільки про вимірювання фізичних величин, скільки про одночасне застосування самих цих понять до опису явищ мікросвіту.

Скажемо декілька слів про вимірювання енергії. У релятивістській механіці 4-вимірному простору координат і часу відповідає спряжений до нього 4-вектор “енергії–імпульс”. Тому повинні існувати, згідно з вимогами принципу відносності, співвідношення невизначеностей для енергії й часу, подібно до співвідношень Гайзенберга для імпульсу та координати:

$$\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar.$$

Однак інтерпретація цього співвідношення інша. Ідеться про те, що для вимірювання енергії з точністю ΔE необхідний певний час $\Delta t \geq \hbar/\Delta E$. Так само, як немає сенсу говорити про вимірювання в певний момент часу частоти коливного процесу, не можна говорити про вимірювання енергії в певний момент часу.

Як впливає з виразу для $I(\alpha)$, стан $\psi(q)$, для якого

$$(\widehat{\Delta A} - i\alpha\widehat{\Delta B})\psi(q) = 0,$$

тобто такий, що задовольняє рівняння

$$\left\{ \widehat{\Delta A} + i \frac{\langle \hat{C} \rangle}{2\langle (\widehat{\Delta B})^2 \rangle} \widehat{\Delta B} \right\} \psi(q) = 0,$$

дає знак рівності у співвідношенні невизначеностей. Розв'язок цього рівняння для імпульсу й координати дає “мінімізуючий пакет”. Це рівняння можна розглядати як рівняння на власні значення для оператора

$$\hat{f} = \hat{A} + i \frac{\langle \hat{C} \rangle}{2\langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle} \hat{B}.$$

Власні значення \hat{f} є комплексними, оскільки цей оператор неермітовий. Власні стани цього оператора називають когерентними станами. Вони були розглянуті ще в перших роботах Е. Шредингера. Назва прийшла з праць Р. Глаубера⁵ 1960-х років, присвячених дослідженню когерентних джерел світла за допомогою таких станів.

§ 12. Різні представлення станів квантових систем. Бра- і кет-вектори

Нехай нам задана фізична величина A . Для знаходження можливих результатів вимірювань A_1, A_2, \dots цієї величини необхідно розв'язати рівняння на власні значення:

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

Поставимо питання: якщо нам задано довільний стан $\psi(q)$, то яка ймовірність того, що в результаті вимірювання величини A ми отримаємо значення A_n ?

Для того, щоб відповісти на це питання, обчислимо середнє

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

Система функцій $\psi_n(q)$ є повною:

$$\psi(q) = \sum_n C_n \psi_n(q),$$

⁵За внесок у квантову теорію оптичної когерентності Р. Глауберу присуджено Нобелівську премію 2005 року.

тому

$$\begin{aligned}
 \langle A \rangle &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \psi_m^*(q) \hat{A} \psi_n(q) dq \\
 &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n A_n \int \psi_m^*(q) \psi_n(q) dq \\
 &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n A_n \delta_{mn} = \sum_n |C_n|^2 A_n.
 \end{aligned}$$

Таким чином,

$$\langle A \rangle = \sum_n |C_n|^2 A_n.$$

Свій внесок у середнє значення $\langle A \rangle$ величина A_n дає з вагою $|C_n|^2$. Крім того, з умови повноти $\sum_n |C_n|^2 = 1$. Отже, $|C_n|^2$ дорівнює ймовірності реалізації значення A_n при вимірюванні фізичної величини A в стані $\psi(q)$.

Таким чином, маючи, завдяки повноті системи функції $\{\dots, \psi_n(q), \dots\}$, взаємно однозначну відповідність між $\psi(q)$ та C_n , можемо говорити, що числа C_n є повноважними представниками хвильової функції $\psi(q)$. Інакше кажучи, C_n — це хвильова функція частинки, яка описує той самий стан, що й $\psi(q)$, однак залежить від змінних n . Отже, змінними, від яких залежить хвильова функція, можуть бути значення довільних фізичних величин.

Розглянемо це питання докладніше з огляду на його важливість. Конкретизуємо стан $\psi(q)$. Отже, задано дві фізичні величини A і B . Нехай далі

$$\hat{A}\psi_A(q) = A\psi_A(q), \quad \hat{B}\varphi_B(q) = B\varphi_B(q).$$

Візьмемо стан $\psi_A(q)$, у якому величина A має значення A . Яка ймовірність того, що в цьому стані величина B набуває значення B ? Для цього стан $\psi_A(q)$ розкладемо в ряд за $\varphi_B(q)$:

$$\psi_A(q) = \sum_B C_{BA} \varphi_B(q), \quad C_{BA} = \int \varphi_B^*(q) \psi_A(q) dq.$$

Величина C_{BA} — представник $\psi_A(q)$, отже, це і є хвильова функція, яка залежить від змінних B , тобто C_{BA} дорівнює амплітуді

ймовірності того, що фізична величина B набуває значення B , якщо фізична величина A точно має значення A .

Мовою, якою ми писали раніше, ця хвильова функція

$$\chi_A(B) \equiv C_{BA},$$

де A називають “індекс стану”, тобто це сукупність квантових чисел, що описують стан системи; B — це “індекс представлення”: сукупність змінних, від яких залежить хвильова функція. Як A , так і B можуть бути багатомірними. Щодо термінології, то ми вживатимемо замість “представлення” також еквівалентний термін “зображення”⁶.

Якщо нас цікавить ймовірність реалізації величини A , коли система перебуває в стані $\varphi_B(q)$, то робимо розклад навпаки:

$$\varphi_B(q) = \sum_A C'_{AB} \psi_A(q), \quad C'_{AB} = \int \psi_A^*(q) \varphi_B(q) dq.$$

Очевидно, що представник хвильової функції $\varphi_B(q)$

$$C'_{AB} = C_{BA}^*.$$

Наприклад,

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

⁶Нам видається, що рівноправне вживання цих двох термінів є виправданим і збагачує нашу мову, оскільки, з одного боку, коефіцієнт розкладу C_n хвильової функції ψ за базисом ψ_n є її представником або репрезентантом (саме цей термін і увів до вжитку автор теорії представлень П. А. М. Дірак) і має властивості, що точно відповідають властивостям ψ . З іншого боку, можна говорити, що величини C_n зображують хвильову функцію ψ на іншому тлі, тобто в n -просторі. Хоча термін “зображення” з огляду на його багатозначність може творити в нашій уяві образи, далекі від цієї теми.

Тут доречно навести слова Івана Франка з його праці “Із секретів поетичної творчості” щодо мови вченого, яка не повинна викликати поетичних навіювань та неоднозначностей: “. . . чим докладніша, доказніша має бути наука, тим сильніше мусить учений боротися з сею поетичною сугестією, отже, поперед усього з мовою, — відси йде, напр., конечність витворювати наукову термінологію, звичайно, дику, варварську в очах філолога, або звичай уживати для такої термінології чужих слів, відірваних від живого зв'язку тої мови, в яку їх вплетено, — на те, щоби не збуджували ніяких побічних образів в уяві”. (І. Франко. Зібрання творів у 50-и томах. К.: Наук. думка, 1981.— Т. 31.— С. 47).

— амплітуда ймовірності знаходження частинки в точці x , якщо вона має імпульс p , а

$$\psi_p^*(x) = \varphi_x(p) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ipx/\hbar}$$

— амплітуда ймовірності того, що частинка має значення імпульсу p , якщо вона знаходиться в точці x .

Як бачимо, роль змінних і роль квантових чисел є рівноправними, тобто байдуже, у якому представленні ми працюємо.

Якщо ми пишемо $\psi_n(q)$, то під змінною q будемо розуміти довільну змінну, яка відповідає певній фізичній величині: $q = \mathbf{r}$ — “координатне представлення”, $q = \mathbf{p}$ — “імпульсне представлення”, $q = E$ — “енергетичне представлення” і т. д.

Уведемо зручні позначення, які запропонував П. А. М. Дірак ще в 1930 році:

$$\psi_A = |A\rangle$$

— кет-вектор (стан, амплітуда),

$$\psi_A^* = \langle A|$$

— бра-вектор (стан, амплітуда). Назва пішла від “уполовинення” англійського слова “дужка”: \langle дужка $\rangle = \langle$ bracket $\rangle = \langle$ bra|cket \rangle . Нехай далі

$$\psi_A(q) = \langle q|A\rangle, \quad \psi_A^*(q) = \langle q|A\rangle^* = \langle A|q\rangle,$$

де A — індекс стану, q — індекс представлення (або зображення). Запишемо, наприклад, відомі нам вирази в цих позначеннях:

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ipx/\hbar}, \quad \langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ipx/\hbar},$$

$$C_{BA} = \langle B|A\rangle, \quad C_{BA} = \int \varphi_B^*(q) \psi_A(q) dq = \int \langle B|q\rangle \langle q|A\rangle dq.$$

Якщо змінна q набуває дискретних значень, то цю рівність запишемо так:

$$\langle B|A\rangle = \sum_q \langle B|q\rangle \langle q|A\rangle.$$

Ми маємо не що інше, як добуток матриць.

Отже, хвильову функцію можна розглядати як матрицю:

$$\psi_A(q) = \langle q|A \rangle = \begin{pmatrix} \langle q_1|A_1 \rangle & \langle q_1|A_2 \rangle & \dots & \langle q_1|A_n \rangle \\ \langle q_2|A_1 \rangle & \langle q_2|A_2 \rangle & \dots & \langle q_2|A_n \rangle \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \langle q_m|A_1 \rangle & \dots & \dots & \langle q_m|A_n \rangle \end{pmatrix}.$$

Якщо індекс стану фіксований $A = A_1$, то

$$\langle q|A_1 \rangle = \begin{pmatrix} \langle q_1|A_1 \rangle \\ \langle q_2|A_1 \rangle \\ \vdots \\ \langle q_m|A_1 \rangle \end{pmatrix}.$$

Кажуть, що хвильова функція ψ_A задана у власному представленні, коли в ролі змінних виступають власні значення цього ж оператора \hat{A}

$$\psi_A(A') = \langle A'|A \rangle.$$

З іншого боку,

$$\langle A|A' \rangle = \int \psi_A^*(q) \psi_{A'}(q) dq = \delta_{AA'}.$$

Отже,

$$\langle A|A' \rangle = \delta_{AA'},$$

тобто хвильова функція у власному представленні є одиничною матрицею.

Наприклад, якщо фізична величина може набувати лише два значення A_1, A_2 , то хвильова функція у власному зображенні — це матриця-стовпчик з двома елементами:

$$\langle A|1 \rangle = \begin{pmatrix} \langle 1|1 \rangle \\ \langle 2|1 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \langle A|2 \rangle = \begin{pmatrix} \langle 1|2 \rangle \\ \langle 2|2 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

У подальшому викладі ми не раз будемо зустрічатись із цими векторами станів.

Запишемо в діраківських позначеннях умову повноти системи функції $\{\dots, \psi_n(q), \dots\}$, тобто подамо розклад довільної функції $\psi(q) = \langle q|\psi\rangle$ в ряд за функціями $\psi_n(q) = \langle q|n\rangle$:

$$\langle q|\psi\rangle = \sum_n \langle q|n\rangle \langle n|\psi\rangle,$$

у “старих” позначеннях коефіцієнт розкладу $\langle n|\psi\rangle \equiv C_n$. Символічно в операторній формі цю умову повноти можна записати так:

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = 1.$$

Діраківські позначення є дуже зручними. Вони економні у використанні літер для позначень хвильових функцій, оскільки зосереджують увагу лише на головному: індексах станів та індексах зображень. Після кількох вправ до них звикаєш, і тому надалі ми використовуємо їх нарівні зі звичайними позначеннями.

§ 13. Різні представлення операторів. Матриці операторів

Дотепер ми розглядали дію операторів на хвильові функції, що залежать від координат частинки, тобто хвильові функції були задані в координатному представленні. Отже, і оператори були задані в координатному представленні: наприклад, оператор імпульсу $\hat{p} = -i\hbar d/dx$. Розглянемо, як перетворюються оператори при переході до іншого представлення. Ми вводили поняття оператора \hat{A} через потребу знаходити середні значення фізичної величини A . Тому й перехід до іншого зображення здійснюємо, виходячи з означення оператора.

Нехай ми маємо оператор \hat{A} і шукаємо його середнє значення в стані $\psi(q)$:

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

Розкладемо $\psi(q)$ в ряд за довільною повною системою $\varphi_n(q)$:

$$\psi(q) = \sum_n C_n \varphi_n(q),$$

$$\langle A \rangle = \sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \varphi_m^*(q) \hat{A} \varphi_n(q) dq = \sum_m \sum_n C_m^* C_n A_{mn},$$

де числа

$$A_{mn} = \int \varphi_m^*(q) \hat{A} \varphi_n(q) dq$$

задають дію оператора \hat{A} на хвильові функції $\varphi_n(q)$. Бачимо, що сукупність чисел A_{mn} є повноважним представником спостережуваної величини A , причому система значень A_{mn} є двовимірною, тобто має два значки, хоч індекси (m, n) самі можуть бути багатовимірними. Таким чином, для обчислення середнього значення нам достатньо знати табличку A_{mn} . Ці величини утворюють матрицю оператора \hat{A} , A_{mn} — матричні елементи оператора \hat{A} в “ n -представленні”. Матриця A_{mn} повністю задає оператор \hat{A} , оскільки нею визначена його дія на будь-яку функцію. Справді, маємо, що

$$\hat{A}\psi(q) = \sum_n C_n \hat{A}\varphi_n(q),$$

а нову функцію $\hat{A}\varphi_n(q)$ знову розкладаємо в ряд

$$\hat{A}\varphi_n(q) = \sum_m A_{mn} \varphi_m(q),$$

і отже,

$$\hat{A}\psi(q) = \sum_m \sum_n C_n A_{mn} \varphi_m(q).$$

Таким чином, щоб знайти дію оператора \hat{A} на довільну функцію $\psi(q)$, нам достатньо обчислити його матричні елементи A_{mn} на хвильових функціях $\{\dots, \varphi_n(q), \dots\}$, що утворюють повну систему. Про цю систему говорять як про базисну систему функцій. Якщо індекс f , що нумерує функції $\varphi_f(q)$ базисної системи, тобто індекс стану, є неперервним, то дію оператора \hat{A} на функцію $\psi(q)$ запишемо через інтеграли:

$$\psi(q) = \int df C(f) \varphi_f(q),$$

$$\hat{A}\psi(q) = \int df \int df' C(f) A_{f'f} \varphi_{f'}(q).$$

Домовимось про діраківське позначення матричних елементів оператора:

$$A_{mn} = \langle m|\hat{A}|n\rangle = \sum_q \langle m|q\rangle \hat{A} \langle q|n\rangle.$$

У цих позначеннях розклад функції $\psi(q) = \langle q|\psi\rangle$ в ряд за повною системою $\varphi_n(q) = \langle q|n\rangle$ виглядає як

$$\langle q|\psi\rangle = \sum_n \langle q|n\rangle \langle n|\psi\rangle,$$

(пригадуємо, що в старих позначеннях $\langle n|\psi\rangle \equiv C_n$) і дію оператора \hat{A} на $\psi(q)$, тобто

$$\hat{A}\psi(q) = \langle q|\hat{A}\psi\rangle,$$

записуємо так:

$$\langle q|\hat{A}\psi\rangle = \sum_m \sum_n \langle q|m\rangle \langle m|\hat{A}|n\rangle \langle n|\psi\rangle.$$

Для неперервних індексів стану

$$\langle q|\hat{A}\psi\rangle = \int df' \int df \langle q|f'\rangle \langle f'|\hat{A}|f\rangle \langle f|\psi\rangle.$$

Для ілюстрації сказаного обчислимо, наприклад, матрицю оператора координати x в імпульсному p -представленні:

$$\begin{aligned} x_{p'p} &= \langle p'|\hat{x}|p\rangle = \int dx \langle p'|x\rangle x \langle x|p\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ip'x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} x \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} dx = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dp} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i(p-p')x/\hbar}}{2\pi\hbar} dx. \end{aligned}$$

Отже,

$$x_{p'p} = \langle p'|\hat{x}|p\rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dp} \delta(p - p').$$

Якщо задана хвильова функція в імпульсному зображенні $C(p) = \langle p|C\rangle$, то результат дії оператора координати є таким:

$$\begin{aligned}\hat{x}C(p) &= \langle p|\hat{x}C\rangle = \int dp' \langle p|\hat{x}|p'\rangle \langle p'|C\rangle \\ &= \int dp' \langle p'|C\rangle \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dp'} \delta(p' - p) = (\text{інтегруємо частинами}) \\ &= \int dp' \delta(p' - p) i\hbar \frac{d}{dp'} \langle p'|C\rangle = i\hbar \frac{dC(p)}{dp}.\end{aligned}$$

Отже, оператор координати в імпульсному зображенні

$$\hat{x} = i\hbar \frac{d}{dp}.$$

Оператор у власному зображенні представляється діагональною матрицею:

$$A_{mn} = \sum_q \langle m|q\rangle \hat{A} \langle q|n\rangle = A_n \sum_q \langle m|q\rangle \langle q|n\rangle = A_n \langle m|n\rangle = A_n \delta_{mn}.$$

Наприклад, матриця оператора координати в координатному представленні

$$\langle x'|\hat{x}|x\rangle = x\delta(x - x'),$$

а матриця оператора імпульсу в імпульсному представленні

$$\langle p'|\hat{p}|p\rangle = p\delta(p - p').$$

Розглянемо добуток операторів і знайдемо його матрицю

$$\begin{aligned}(\hat{A}\hat{B})_{mn} &= \langle m|\hat{A}\hat{B}|n\rangle \\ &= \sum_q \langle m|q\rangle \hat{A} \hat{B} \langle q|n\rangle = \sum_q \langle m|q\rangle \hat{A} \sum_k \langle k|\hat{B}|n\rangle \langle q|k\rangle \\ &= \sum_k \sum_q \langle m|q\rangle \hat{A} \langle q|k\rangle \langle k|\hat{B}|n\rangle = \sum_k \langle m|\hat{A}|k\rangle \langle k|\hat{B}|n\rangle, \\ (\hat{A}\hat{B})_{mn} &= \sum_k A_{mk} B_{kn}.\end{aligned}$$

Ми отримали правило множення матриць.

Знайдемо тепер умову ермітовості операторів у матричній формі. Маємо

$$A_{mn} = \int \varphi_m^*(q) \hat{A} \varphi_n(q) dq = \int \varphi_n(q) \tilde{\hat{A}} \varphi_m^*(q) dq,$$

$$A_{mn}^* = \int \varphi_n^*(q) \tilde{\hat{A}}^* \varphi_m(q) dq = \int \varphi_n^*(q) \hat{A}^+ \varphi_m(q) dq.$$

Якщо $\hat{A}^+ = \hat{A}$, то

$$A_{mn}^* = A_{nm}$$

— це і є умова ермітовості операторів у матричній формі.

Розглянемо рівняння на власні значення оператора \hat{A} в матричній формі:

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

Розкладемо $\psi(q)$ у ряд за довільною повною ортогоналізованою системою функцій $\varphi_n(q)$,

$$\psi(q) = \sum_n C_n \varphi_n(q), \quad \sum_n C_n \hat{A} \varphi_n(q) = A \sum_n C_n \varphi_n(q),$$

множимо зліва на $\varphi_m^*(q)$, інтегруємо за q й отримуємо

$$\sum_n C_n A_{mn} = A \sum_n C_n \delta_{mn},$$

тобто систему лінійних однорідних алгебраїчних рівнянь на визначення невідомих коефіцієнтів C_n :

$$\sum_n C_n (A_{mn} - A \delta_{mn}) = 0.$$

Умова нетривіальності її розв'язку:

$$\det \|A_{mn} - A \delta_{mn}\| = 0.$$

Ця умова й визначає можливі значення A , при яких рівняння на власні значення має нетривіальний розв'язок. Отже, корені цього

рівняння⁷ і дають власні значення. Це рівняння не що інше, як рівняння на знаходження власних значень матриці A_{mn} .

Таким чином, робимо висновок, що всі дії над операторами, які задані в матричній формі, є діями над матрицями.

Приклад 1. Оператор спіну. Розгляньмо оператор $\hat{\sigma} = i\hat{\sigma}_x + \mathbf{j}\hat{\sigma}_y + \mathbf{k}\hat{\sigma}_z$, що задається матрицями Паулі:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

З множником $\hbar/2$ він є оператором власного моменту імпульсу, тобто спіну, наприклад, електрона. Покажімо, що він є ермітовим. Маємо для y -компоненти

$$\tilde{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{\sigma}_y^+ = \tilde{\sigma}_y^* = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

Очевидно, що $(\hat{\sigma}_y)_{mn} = (\hat{\sigma}_y)_{nm}^*$ і оператор $\hat{\sigma}_y$ є ермітовим. Аналогічно для інших компонент, отже $\hat{\sigma}^+ = \hat{\sigma}$.

Легко перевірити також, що

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_z, \quad \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = i\hat{\sigma}_y, \quad \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_x.$$

Крім того, $\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = 1$, тому розкладом в ряд Тейлора переконаємося, що

$$e^{i\alpha\hat{\sigma}_x} = \cos \alpha + i\hat{\sigma}_x \sin \alpha,$$

α — число. Таку ж рівність маємо для $\hat{\sigma}_y$, $\hat{\sigma}_z$.

Власні значення λ оператора $\hat{\sigma}_y$ визначаємо з рівняння

$$\det|(\hat{\sigma}_y)_{mn} - \lambda\delta_{mn}| = 0,$$

або

$$\begin{vmatrix} -\lambda & -i \\ i & -\lambda \end{vmatrix} = 0,$$

тобто

$$\lambda^2 = 1, \quad \lambda = \pm 1.$$

Власні значення операторів $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_z$ також дорівнюють ± 1 .

Приклад 2. Оператор Адамара. Цей оператор визначаємо лінійною комбінацією:

$$\hat{H} = (\hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_z)/\sqrt{2},$$

⁷Воно відоме як секулярне, або вікове, рівняння. Назва походить з небесної механіки, де такі рівняння визначають вікові зміщення параметрів орбіт планет.

де $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_z$ — матриці Паулі. Очевидно, що

$$\hat{H} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

є самоспряженим оператором, $\hat{H}^+ = \hat{H}$. Крім того, він є унітарним, оскільки

$$\hat{H}^2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

і отже, $\hat{H}^2 = 1$ або $\hat{H} = \hat{H}^{-1}$, і нарешті, $\hat{H}^+ = \hat{H}^{-1}$. Його власні значення λ знаходимо із секулярного рівняння

$$\begin{vmatrix} 1 - \lambda\sqrt{2} & 1 \\ 1 & -1 - \lambda\sqrt{2} \end{vmatrix} = 0,$$

звідки $\lambda = \pm 1$. Оператор Адамара цікавий тим, що він здійснює елементарні дії, з яких складається ланцюг операцій у так званому квантовому комп'ютері.

Приклад 3. Енергетичні рівні полієнового ланцюжка. Матричні елементи $H_{n,n'}$ гамільтоніана, який описує стан електронів на π -зв'язках в органічних молекулах зі структурою ланцюжка (див. рис. 17) із системою одинарних та подвійних суперпозиційних зв'язків, що чергуються (етилен, бутадієн, ...), задаються рівняннями:

$$H_{n,n} = E_0, \quad H_{n,n\pm 1} = A,$$

решта $H_{n,n'} = 0$; n — номер зв'язку ($n = 1, \dots, N$), де E_0 — енергія електрона на цьому зв'язку, A — обмінна енергія.

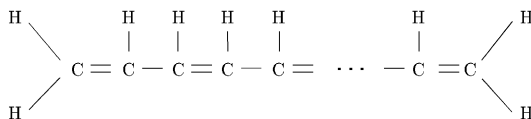


Рис. 17. Полієновий ланцюжок.

Секулярне рівняння, з якого визначаємо рівні енергії молекули, має вигляд:

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & A & 0 & \dots & 0 \\ A & E_0 - E & A & \dots & 0 \\ 0 & A & E_0 - E & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ 0 & 0 & \dots & E_0 - E & \dots \end{vmatrix} = 0.$$

Уведімо змінну $x = (E - E_0)/A$ і перепишімо визначник, попередньо поділивши його на A^N , так:

$$\Delta_N = \begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & -x & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & -x & 1 & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -x \end{vmatrix} = 0.$$

Розкладаючи Δ_N за елементами першого стовпчика, отримуємо два доданки, у другому з яких робимо розклад за елементами першого рядка з одним доданком:

$$\Delta_N = -x\Delta_{N-1} - \Delta_{N-2}.$$

Ця рекурентна формула породжує поліноми Чебишова ($\Delta_0 = 1$):

$$\Delta_1 = -x, \quad \Delta_2 = x^2 - 1, \quad \Delta_3 = -x^3 + 2x, \quad \Delta_4 = x^4 - 3x^2 + 1, \quad \dots$$

Легко зауважити, що при $x = -2 \cos \theta$

$$\Delta_N = \frac{\sin[(N+1)\theta]}{\sin \theta}.$$

Справді, оскільки

$$\sin[(N+1)\theta] = \sin(N\theta) \cos \theta + \cos(N\theta) \sin \theta,$$

$$\sin[(N-1)\theta] = \sin(N\theta) \cos \theta - \cos(N\theta) \sin \theta,$$

то сума цих виразів дає рекурентне рівняння

$$\sin[(N+1)\theta] + \sin[(N-1)\theta] = 2 \cos \theta \sin(N\theta),$$

яке збігається з наведеним вище співвідношенням, що зв'язує Δ_N з Δ_{N-1} та Δ_{N-2} . Тому покладаємо $\Delta_N = f(\theta) \sin[(N+1)\theta]$, причому з умови $\Delta_0 = 1$ знаходимо множник $f(\theta) = 1/\sin \theta$, а умова $\Delta_1 = -x$ дає $x = -2 \cos \theta$.

Отже, тепер умова $\Delta_N = 0$ дає $(N+1)\theta = k\pi$, $k = 1, 2, \dots, N$. Таким чином, $x = -2 \cos[k\pi/(N+1)]$, або у явній формі для рівнів енергії маємо:

$$E_k = E_0 - 2A \cos \frac{k\pi}{N+1}.$$

Зокрема для етилену ($N = 2$, $k = 1, 2$) маємо $E_1 = E_0 - A$, $E_2 = E_0 + A$ (див. приклад 3 у §3).

Для молекули бутадієну $N = 4$ і рівні енергії є такими:

$$E_1 = E_0 - 2A \cos \frac{\pi}{5} = E_0 - A \frac{\sqrt{5} + 1}{2},$$

$$E_2 = E_0 - 2A \cos \frac{2\pi}{5} = E_0 - A \frac{\sqrt{5} - 1}{2},$$

$$E_3 = E_0 - 2A \cos \frac{3\pi}{5} = E_0 + A \frac{\sqrt{5} - 1}{2},$$

$$E_4 = E_0 - 2A \cos \frac{4\pi}{5} = E_0 + A \frac{\sqrt{5} + 1}{2}.$$

За словами Фейнмана, яких лише чудес не буває в математиці: золотий переріз греків дає найнижче значення енергії бутадієну (див. Відступ до цієї глави). Отже, “Божественна пропорція” $\Phi = (\sqrt{5} + 1)/2$ не ділить наш світ на квантовий та класичний, вона виявляє себе в різноманітних явищах з однаковою силою як на атомних масштабах, так і в масштабах макроскопічних — це також є свідченням єдності нашого світу.

Повна енергія чотирьох електронів на π -зв'язках

$$E = 2E_1 + 2E_2 = 4E_0 - 2\sqrt{5}A$$

— на двох нижніх рівнях маємо по два електрони з протилежно напрямленими спінами. Якщо розглядати молекулу бутадієну як систему з двома ізолюваними подвійними зв'язками, то повна енергія $E = 4E_0 - 4A$. Отже, коли електронам “дати волю” і дозволити рухатись по всіх зв'язках, то енергія з розрахунку на один електрон понижується на величину $\Delta = A(\sqrt{5}/2 - 1)$. Маємо ілюстрацію зв'язку принципу суперпозиції з принципом мінімальності енергії основного стану.

§ 14. Квантова механіка — теорія лінійних операторів у гільбертовому просторі

Задача квантової механіки — передбачення можливих результатів наступних вимірювань на основі попередніх вимірювань та ймовірності, з якою отримується кожен цей результат. Самі вимірювання можна розглядати як деякі операції над фізичними системами. Тому і математика, яка описує ці операції на мікроскопічному рівні, мусить бути математикою операторів.

Фундаментальний принцип квантової механіки — це принцип суперпозиції. Тому стани квантовомеханічної системи повинні бути такими математичними величинами, які можна додавати, множити на комплексні числа і діставати величини такого ж типу. Це

означає, що стани квантової системи слід зіставляти з векторами деякого лінійного простору.

Беручи це до уваги й узагальнюючи результати, які ми одержали в попередніх параграфах, основні положення квантової механіки можна сформулювати у вигляді аксіом (постулатів).

Постулат 1. Стани квантовомеханічної системи описуються векторами $|\psi\rangle$ абстрактного гільбертового простору.

Нагадаємо означення: кажуть, що заданий гільбертів простір векторів $|\psi\rangle, |\varphi\rangle, |\chi\rangle, \dots$, якщо цей простір лінійний і в ньому визначений скалярний добуток векторів $\langle\psi|\varphi\rangle$. Аксіоми:

- 1°. Два довільні вектори $|\psi\rangle, |\varphi\rangle$ або різні ($|\psi\rangle \neq |\varphi\rangle$), або тотожні ($|\psi\rangle = |\varphi\rangle$); якщо $|\psi\rangle = |\chi\rangle$ і $|\varphi\rangle = |\chi\rangle$, то $|\psi\rangle = |\varphi\rangle$.
- 2°. Для двох векторів $|\psi\rangle, |\varphi\rangle$ існує сума $|\psi\rangle + |\varphi\rangle$, яка сама є вектором і

$$|\psi\rangle + |\varphi\rangle = |\varphi\rangle + |\psi\rangle, \quad |\psi\rangle + (|\varphi\rangle + |\chi\rangle) = (|\psi\rangle + |\varphi\rangle) + |\chi\rangle.$$

- 3°. Нехай α — довільне комплексне число, тоді для кожного вектора $|\varphi\rangle$ величина $\alpha|\varphi\rangle$ також є вектором і

$$\alpha(|\psi\rangle + |\varphi\rangle) = \alpha|\psi\rangle + \alpha|\varphi\rangle.$$

Постулат 2. Кожній спостережувальній величині A відповідає лінійний оператор \hat{A} , що діє в гільбертовому просторі векторів станів.

У заданому ортонормованому базисі $|\psi_n\rangle$ оператор визначається сукупністю чисел:

$$A_{mn} = \langle\psi_m|\hat{A}|\psi_n\rangle = \langle m|\hat{A}|n\rangle.$$

Постулат 3. Єдиними можливими результатами вимірювання даної фізичної величини A в заданому стані $|\psi\rangle$ є власні значення оператора \hat{A} , що зіставляються з цією величиною:

$$\hat{A}|\psi_n\rangle = A_n|\psi_n\rangle.$$

Постулат 4. Імовірність отримання значення A_n для фізичної величини A при її вимірюванні в стані $|\psi\rangle$ дорівнює

$$|C_n|^2 = |\langle\psi_n|\psi\rangle|^2 = \left| \int \psi_n^*(q)\psi(q) dq \right|^2.$$

Постулат 5. Координатам q_i і канонічно спряженим імпульсам p_i квантовомеханічної системи відповідають оператори \hat{q}_i та \hat{p}_i , що задовольняють переставні співвідношення:

$$\hat{q}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{q}_i = i\hbar \delta_{ij}$$

— алгебра Гайзенберга. Це і є умова квантування.

Решту результатів отримуємо з цих постулатів як теореми.

Відступ. “Божественна пропорція”. Тисячі років хвилює людину так званий золотий переріз, або “Божественна пропорція”, що проникла в усі ділянки її інтелектуальної діяльності і як одне з пояснень природи найвищої довершеності та краси, і як містичний елемент у сприйнятті світу. Золотий переріз $\Phi = (\sqrt{5} + 1)/2 = 1.618033988749894 \dots$ є відношенням сторін прямокутника, який можна розрізати на подібний до нього прямокутник та квадрат, і отже, Φ є розв’язком квадратного рівняння $\Phi^2 - \Phi - 1 = 0$. Винахід числа Φ приписують стародавнім грекам (існує думка, що поняття про Φ піфагорійці запозичили у вавилонців), хоч архітектура єгипетських пірамід указує на те, що його використовували, і, мабуть, не випадково, ще в Стародавньому Єгипті — зокрема в піраміді Хеопса (висота дорівнює 146.6 м, основа — 230.4 м) відношення висоти бічної грані (апофеми) до її підоснови дорівнює Φ , а відношення висоти пірамідки до її підоснови дорівнює $\sqrt{\Phi}$. В іншій частині світу, неподалік Мехіко, на полі руїн — залишків культури народу, що жив тут до ацтеків — височать піраміді Теотіхуакана. Пірамідка Сонця (висота — 71.5 м, основа — 223.5 м) також містить Φ : відношення апофеми до підоснови дорівнює $\sqrt{\Phi}$, а висоти до підоснови — $1/\Phi$. Як відомо, Піфагор (VI ст. до Р.Х.) поклав в основу гармонії музики прості числові відношення. Він зауважив, що накладання двох звуків різної висоти є приемним для вуха, якщо їхні частоти співвідносяться як невеликі числа. Мабуть, бажання піфагорійців звести до числових співвідношень і гармонію просторових образів, яка була би приємною для ока, привели їх до відкриття числа Φ .

Платон (428 або 427 до Р.Х.—348 або 347 до Р.Х.) устами піфагорійця Тімея (Платон. Діалоги. “Тімей”, 31c–32b) виклав міркування про те, як з двох частин скласти одне ціле так, щоб їхню роз’єднаність перетворити в єдність: “Неможливо, щоб дві речі досконалим були з’єднані без третьої, тому що між ними повинен з’явитись певний зв’язок, що їх скріплював би. Найкраще це може зробити пропорція — бо, якщо три числа виявляють таку властивість, що середнє є в такому відношенні до меншого, як більше до середнього, і навпаки, менше є в такому відношенні до середнього, як середнє до більшого, то останнє й перше буде середнім, а середнє — першим і останнім. Отже, все з необхідності буде тим самим, а оскільки воно буде тим самим, то воно складатиме єдність.” Така пропорція для трьох додатних величин $a, b, a + b$ і $a < b$ приводить нас до золотого перерізу $b/a = \Phi$, хоча сам Платон не використовував ці міркування для виведення числа Φ .

Питанню золотого перерізу приділив увагу і Евклід (бл. 365–бл. 300 до н.е.) у своїх “Елементах”. В епоху Відродження число Φ відіграло роль виняткову роль (аж до містифікації) в архітектурі, мистецтві, законах естетики й дістало назву “Божественна пропорція”, або “золотий переріз” (aurea sectio) — так назвав його Леонардо да Вінчі (1452–1519). Перший твір про золотий переріз “Про Божественну пропорцію” (de Divina proportione) написав в останніх роках XV століття італійський математик мінорит Лука Пачіолі (близько 1445–після 1509). Він був особистим другом Леонардо да Вінчі (1452–1519),

який ілюстрував цю книжку. Пачіолі, як математик, навчав геометрії художників й архітекторів, а видатний венеціанський художник Джакопо де Барбарі (близько 1445–після 1516) на знак подяки написав картину, де зобразив себе поруч зі своїм учителем: перед ними на столі стоїть додекаедр, у якому наявна пропорція Φ , а в лівому вільному куті картини намальовано напівправильний багатогранник Архімеда — тіло, поверхня якого складається з квадратів і рівносторонніх трикутників. Площина, що проходить через середину висоти цього тіла, ділить ребра, які вона перетинає, пропорцією золотого перерізу.

Чари таємничості навколо золотого перерізу, який викликає в нас відчуття завершеності й естетичного задоволення, зумовлені тим, що цю пропорцію часто бачимо як у творіннях Природи, так і в рукотворних об'єктах. Зокрема золотий переріз наявний у пропорціях людського тіла: пояс ділить його у відношенні Φ , рот також ділить нижню частину обличчя, як і брови — всю голову в такій же Божественній пропорції і т. п. Наприклад, легко зауважити, що відношення сторін 42-рядкової двостовпцевої шпальти Біблії 1455 року першого винахідника книгодрукування Йоганна Гутенберга (між 1394 і 1399–1468), як і шпальти “Апостола” Івана Федорова (р. н. невід., 1583), надрукованого у Львові 1574 року, є близьким до золотого перерізу Φ . Узагалі шпальти багатьох книжок мають саме такий формат або близький до нього, як і шпальти книжки, яку Читач тримає в руках. . .

Цікаво, що число Φ ітеруванням наведеного вище рівняння, $\Phi = 1 + 1/\Phi$, можна зобразити нескінченним ланцюговим дробом,

$$\Phi = 1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \dots}}$$

або, якщо рівняння для Φ переписати як $\Phi = \sqrt{1 + \Phi}$, то, ітеруючи його, знайдемо, що

$$\Phi = \sqrt{1 + \sqrt{1 + \sqrt{1 + \dots}}}$$

Як тут не згадати “Божественну одиницю” Піфагора, з якої складається Все. Обриваючи ланцюговий дріб для Φ на кожній ланці, отримуємо послідовність його наближених значень $\Phi = 1, 2, 3/2, 5/3, 8/5, \dots$, які є відношеннями чисел Фібоначчі (кожне наступне таке число дорівнює сумі двох попередніх, причому два перші числа дорівнюють одиниці). Італійський математик Фібоначчі, відомий також як Леонардо Пізанський (бл. 1170–після 1240), прийшов до них, розв’язуючи знамениту “задачу про розмноження кріликів”: потрібно обчислити, скільки пар кріликів народжується протягом року, якщо через місяць пара кріликів відтворює нову пару, а народжують вони з другого місяця після свого народження. Число Φ є границею вписаної вище послідовності. Довів цей факт уперше 1596 року Й. Кеплер (1571–1630). Цікаво також, що з цією послідовністю пов’язане гвинтоподібне розташування листків на стеблі рослин (філотаксис), яке характеризується деяким кутом повороту між двома послідовними листками. Цей кут є часткою повного кута 2π і для різних рослин є різним, але, як правило, ця частка дорівнює відношенню сусідніх чисел Фібоначчі. . .

Виявляє “Божественну пропорцію” й логарифмічна спіраль, яку знаходимо у творіннях природи — згадаймо хоча б черепашки слимаків і молюсків чи розташування зерен соняшника на його шляпці, чи яскравих плям-прикрас на розпушеному віялом барвистому хвості пави. Якщо наведене на початку нашої розповіді розрізання “золотого прямокутника” продовжити на наступні все менші прямокутники, то виявимо, що спільні зовнішні вершини квадратів

і прямокутників лежать на логарифмічній спіралі. Наслідкуванням цієї природної симетрії є одна з ренесансних містобудівних композицій італійських архітекторів так званого ідеального міста, в якому не кілька окремих колових вулиць перетинають радіальні, а одна — яка розкручується логарифмічною спіраллю від головної площі міста. Спіраль бачимо й на загадковому диску з Феста (о. Кріт, XVII ст. до Р. Х.).

Як ми бачили, золотий переріз є і в квантовій теорії — його виявляє енергетичний спектр молекули бутадієну. Можна знайти Φ і в кутовому розподілі протонів, які народжуються при розпаді Λ^0 -частинки. . .

Композитори та режисери також послуговуються золотим перерізом для спричинення глибшого впливу своїх творів на людину: вони ставлять переходи між сюжетними лініями в “точках”, які ділять часовий простір виконання твору на проміжки, що співвідносяться між собою через величину Φ . Художники-кубісти, які сповідували геометричні принципи в малярстві, утворили на початку XX століття групу “Золотий переріз”.

Так звана “відьмина стопа”, тобто пентаграма (п’ятикутна зірка) на порозі кімнати Фауста, стала завадою Мефістофелєві, мабуть, саме тому, що в ній є чудодійна сила Божественної пропорції — кожна сторона пентаграми перетинає дві інші її сторони у відношенні золотого перерізу, а відношення основ рівнобедрених трикутників зірки до їх бічних сторін дорівнює $1/\Phi$.⁸

Ми отримуємо естетичне задоволення від споглядання різноманітних споруд, структур та явищ, де проявляється золотий переріз, водночас пропорції, які далекі від Φ , викликають дисонанс, а то й депресивну дію. Можливо, що першопричиною цього відчуття, яке запускає в нашій підсвідомості якийсь таємничий механізм, і є всеохопний принцип мінімальності деякої характерної для конкретної системи величини — мінімум енергії для молекули бутадієну, оптимальне для фотосинтезу розташування листків рослин різної форми і площі, ошадна витрата матеріалу в архітектурних спорудах . . . Така загадкова кореляція між відчуттями та подразниками певної симетрії чи гармонії стосується, зрештою, не лише геометричних конструкцій, але й кольорів чи музичних звуків, які є на дуже “короткій відстані” до підсвідомості, оскільки вони фактично миттєво “перекидають” нас з одного стану в інший на відміну від слова, що потребує для його усвідомлення певного часу. Саме ця таємничість — джерело різноманітних містифікацій та фантазій, і в художніх творах зокрема, щодо проявів та дії на психіку людини Божественної пропорції Φ .

8

Мефістофель:

Та так то так! А звідси вийти як?
Завадою постане під ногами
Біля порога тайний знак.

Фауст:

А! Ти злякався пентаграми,
Що має силу над чортами?
Пекельнику, як ти сюди пробравсь?
І як це дух такий попавсь?

Мефістофель:

А придивись до неї пильно, —
Вона накреслена нещільно:
Не вийшов трохи крайній кут.

(Й.-В. Гете “Фауст”. Переклад М. Лукаша.)

ГЛАВА III
РІВНЯННЯ ШРЕДИНГЕРА

§ 15. Хвильове рівняння

Перейдемо до побудови рівняння, яке описує зміну станів квантових систем із часом — основного, фундаментального рівняння квантової механіки. Почнемо розгляд із порівняння з класичною теорією. Аналогія з класичною механікою відіграє велику роль. По-перше, класична механіка є граничним випадком квантової механіки, коли квант дії $\hbar \rightarrow 0$; по-друге, цей зв'язок є додатковим евристичним принципом.

Отже, розглянемо класичну систему. Її стан повністю задається канонічно спряженими змінними q, p (для простоти розглядаємо один ступінь вільності). Твердження “величини повністю задають стан системи” означає, що, задавши їх у деякий момент часу t , ми можемо за цими значеннями знайти їх у наступний момент часу $t + \Delta t$,

$$q(t + \Delta t) = q(t) + \dot{q}(t)\Delta t,$$

$$p(t + \Delta t) = p(t) + \dot{p}(t)\Delta t,$$

використовуючи рівняння руху — канонічні рівняння Гамільтона:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q},$$

де $H = H(p, q, t)$ — класична функція Гамільтона. Ці рівняння, як і еквівалентні їм рівняння Ньютона, або Лагранжа, або Гамільтона–Якобі, не виводяться. Вони встановлюються і постулюються на основі експериментальних фактів. Щоб не було непорозумінь, укажемо, що всі ці рівняння є наслідком принципу найменшої дії, який теж постулюється. Сам цей принцип був уведений пізніше, ніж були написані рівняння руху Ньютона. Отже,

ми бачимо, якщо величини q , p задають стан системи, то рівняння руху містять лише перші похідні за часом \dot{q} , \dot{p} , які необхідні для визначення координат та імпульсів у наступні моменти часу.

Така ж ситуація виникає і в класичній електродинаміці. Стан електромагнітного поля повністю задається напруженостями електричного та магнітного полів \mathbf{E} і \mathbf{H} , які є функціями точки простору та часу. Для визначення напруженостей поля в момент часу $t + \Delta t$ нам необхідно знайти їхні похідні за часом у момент t (просторову змінну не виписуємо):

$$\mathbf{E}(t + \Delta t) = \mathbf{E}(t) + \dot{\mathbf{E}}(t)\Delta t,$$

$$\mathbf{H}(t + \Delta t) = \mathbf{H}(t) + \dot{\mathbf{H}}(t)\Delta t.$$

Рівняннями руху поля є рівняння Максвелла, до яких також входять лише перші похідні за часом від напруженостей:

$$\begin{cases} -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{E}} + \text{rot } \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c}\rho\mathbf{v}, \\ \frac{1}{c}\dot{\mathbf{H}} + \text{rot } \mathbf{E} = 0, \\ \text{div } \mathbf{H} = 0, \\ \text{div } \mathbf{E} = 4\pi\rho, \end{cases}$$

тут ρ , \mathbf{v} — густина та швидкість зарядів. Як і рівняння Ньютона, рівняння Максвелла є узагальненням експериментальних фактів. Рівняння Ньютона і Максвелла — це фундаментальні рівняння, які класичною мовою описують матерію.

Наше завдання — установити вигляд рівнянь руху для квантовомеханічних систем. Стан такої системи задається хвильовою функцією $\psi = \psi(q, t)$. Маючи хвильову функцію в момент часу t , ми зможемо знайти її в наступний момент $t + \Delta t$, якщо відома її перша похідна за часом у момент t :

$$\psi(q, t + \Delta t) = \psi(q, t) + \frac{\partial\psi(q, t)}{\partial t}\Delta t.$$

Тепер необхідно знайти рівняння для першої похідної за часом від $\psi(q, t)$. Це і буде квантовомеханічне рівняння руху.

Розглянемо так званий “аксіоматичний підхід”, тобто сформулюємо ряд вимог і на їхній основі встановимо загальний вигляд цього рівняння.

Вимоги.

- 1°. Рівняння повинно містити лише першу похідну за часом від $\psi(q, t)$ — це є наслідком того, що $\psi(q, t)$ повністю визначає стан системи. Наприклад, якби рівняння містило другу похідну за часом, то для знаходження його розв’язку необхідно було б задавати дві початкові умови: для $\psi(q, t)$ та $\partial\psi(q, t)/\partial t$.
- 2°. Рівняння повинно бути лінійним щодо ψ — ця вимога диктується принципом суперпозиції, основним принципом квантової механіки. Якщо ψ_1 і ψ_2 є розв’язками, то і лінійна комбінація $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ також є розв’язком шуканого рівняння.
- 3°. Рівняння повинно зберігати умову нормування хвильової функції. Зокрема для довільного моменту часу t

$$\int |\psi(q, t)|^2 dq = 1.$$

Це означає, що частинка в будь-який момент часу повинна знаходитись в області зміни q : вона не зникає, а зі стовідсотковою ймовірністю перебуває в межах цієї області.

- 4°. Це рівняння повинна задовольняти хвиля де Бройля.
- 5°. У рівняння, крім ψ , повинні входити лише фундаментальні константи типу \hbar, c, \dots та константи типу маси m і заряду e , що характеризують саму частинку, а також силові характеристики поля, яке діє на частинку. У рівняння не повинні входити конкретні динамічні змінні, як наприклад імпульс або енергія.

З перших двох вимог випливає, що рівняння має вигляд:

$$\frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = \hat{L} \psi(q, t),$$

\hat{L} — лінійний оператор. Третя вимога накладає деякі обмеження на оператор \hat{L} . Справді, маємо:

$$\frac{d}{dt} \int |\psi(q, t)|^2 dq = 0.$$

Уважаємо, що межі області визначення величини q не змінюються в часі, тому ця умова є такою:

$$\int \left\{ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\} dq = 0,$$

аргументи хвильової функції для простоти запису опускаємо. Далі використовуємо загальний вигляд рівняння і виключимо похідні за часом t :

$$\int \left\{ \psi \hat{L}^* \psi^* + \psi^* \hat{L} \psi \right\} dq = 0$$

або, вводячи в першому доданку транспонований оператор,

$$\int \psi^* (\tilde{L}^* + \hat{L}) \psi dq = 0.$$

Оскільки функція $\psi = \psi(q, t)$ довільна, то повинно виконуватись

$$\tilde{L}^* + \hat{L} = 0$$

або

$$\hat{L}^+ = -\hat{L}.$$

Отже, оператор \hat{L} є антиермітовим. Увівши оператор \hat{H} :

$$\hat{L} = \hat{H}/i\hbar,$$

маємо:

$$-\frac{1}{i\hbar} \hat{H}^+ + \frac{1}{i\hbar} \hat{H} = 0$$

або

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

Сталу Планка ми ввели тільки з міркувань зручності, щоб не додавати проміжних позначень. Таким чином, рівняння руху набуває вигляду:

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

де \hat{H} — лінійний самоспряжений оператор. Отже, ми встановили загальний вигляд рівняння, яке описує еволюцію в часі станів квантовомеханічних систем.

Для встановлення змісту оператора \hat{H} звернемось до гіпотези де Бройля і врахуємо вимогу 4°. Пам'ятаючи, що для хвилі де Бройля

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E \psi,$$

знаходимо, що

$$\hat{H} \psi = E \psi.$$

Ми отримали рівняння на власні функції та власні значення. За своїм змістом E — це повна енергія частинки, стан якої описується хвилею де Бройля. Отже, оператор \hat{H} — це не що інше, як оператор енергії, або оператор Гамільтона. Припустимо, що зміст оператора \hat{H} як оператора енергії не буде змінюватись при переході до розгляду інших квантовомеханічних об'єктів, а мінятиметься лише його конкретний вигляд.

Таким чином, постулюємо:

Рівняння, що описує зміну станів квантовомеханічних систем з часом, має вигляд

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

де \hat{H} — оператор Гамільтона системи. Це рівняння називають хвильовим рівнянням Шредингера, або просто хвильовим рівнянням. Воно є фундаментальним рівнянням квантової механіки.

До винайденого рівняння справді не входять такі “деталі”, як імпульс чи енергія і т. п. — тобто воно задовольняє пункт 5°.

Зробимо тепер декілька зауважень до нього. Як і при встановленні рівнянь Ньютона або Максвелла, ми не вивели хвильового рівняння, а постулювали його на основі загальних принципів і деяких конкретних припущень. Установлення Е. Шредингером

цього рівняння було геніальною здогадкою, і 1926 рік, коли воно було винайдене, є великим історичним моментом — ми отримали у своє розпорядження інструмент для квантовомеханічного опису матерії.

Розв'язки цього рівняння і висновки з них дають змогу пояснити безліч експериментальних фактів, починаючи від стабільності атомів, структури їхніх енергетичних рівнів, хімічного зв'язку та властивостей твердих тіл і аж до явищ надплинності рідкого гелію, надпровідності металів, природи космічних об'єктів, складних реакцій з участю білкових молекул і ролі ферментів. Усі ці явища квантова механіка, у принципі, пояснює за допомогою рівняння Шредингера. Для цього нам необхідно зробити лише один крок і записати його для N частинок:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \right\} \psi,$$

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t).$$

Фактично всі наступні розділи, які ми вивчатимемо, так або інакше пов'язані з цим рівнянням.

Однак і рівняння Шредингера має свої межі застосовності. Передусім безпосередньо з цього рівняння можна вже візуально зауважити, що в нього не входить швидкість світла. Отже, рівняння не може описувати явищ, пов'язаних з теорією відносності. Не може воно в такому вигляді повністю описати й магнетизм. У нерелятивістській квантовій теорії час t входить у рівняння як параметр. У релятивістській теорії просторові координати і час є рівноправними змінними. Отже, вони повинні входити в рівняння симетричним чином, чого немає в рівнянні Шредингера. Правильне релятивістське рівняння для електрона відкрив через рік П. А. М. Дірак.

Зрозуміло, що рівняння Шредингера має точні розв'язки лише для деяких задач типу гармонічного осцилятора, атома водню та ще декількох. Однак за допомогою різних наближених методів, часом не обґрунтованих строго, можна зрозуміти багато чудових явищ, які відбуваються в природі.

Відступ. “Геометрична” і “хвильова” механіка.

Е. Шредингер опублікував чотири статті під загальною назвою “Квантування як проблема власних значень”.

Наведемо його міркування з другого повідомлення, де проводиться аналогія між геометричними оптикою та механікою. Якщо “геометрична” механіка незастосовна, коли радіуси кривизни її розміри траєкторії невеликі порівняно з певною довжиною хвилі, то необхідно розвинути “хвильову” механіку.

Для простоти почнімо з одновимірного випадку.

Гіпотеза де Бройля:

$$E = \hbar\omega,$$

$$p = \hbar k,$$

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

— хвиля де Бройля, що задовольняє хвильове рівняння:

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

де

$$v = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p}$$

— фазова швидкість хвилі. Використаймо класичне співвідношення для енергії

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

і знайдемо фазову швидкість

$$v = \frac{\hbar\omega}{p} = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2m[\hbar\omega - U(x)]}}.$$

З явного вигляду для ψ одержуємо

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\omega\psi, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\omega^2\psi,$$

тоді з хвильового рівняння, урахувавши вираз для фазової швидкості, отримуємо

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

тобто

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

— стаціонарне рівняння Шредингера. Повертаючись до похідних за часом, знаходимо нестационарне рівняння Шредингера

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

У загальному записі перепишемо це рівняння так:

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

де оператор \hat{H} є нічим іншим, як оператором Гамільтона

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

Ми без зусиль узагальнюємо рівняння на випадок трьох вимірів, коли $\psi = \psi(x, y, z, t)$:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y, z, t) \right) \psi(x, y, z, t).$$

Це і є хвильове рівняння Шредингера, що описує рух частинки у тривимірному просторі в полі з потенціальною енергією $U(x, y, z, t)$, яка залежить не лише від координат, а й від часу t . Інтерпретація ψ -функції за Шредингером пов'язана з хвильовими пакетами, з якими він ототожнював частинки. Це, однак, не відповідає дійсності: хвильовий пакет із часом розпливається, а частинки, як показує досвід, — ні.

§ 16. Закон збереження ймовірності. Рівняння неперервності

Так само, як у класичній гідродинаміці існує рівняння неперервності для густини маси, а з рівнянь Максвелла впливає рівняння неперервності для густини заряду (тобто закон збереження заряду), так і з хвильового рівняння Шредингера впливає рівняння неперервності, яке дає закон збереження густини ймовірності. Дійсно,

$$\rho = |\psi|^2$$

— густина ймовірності, і нехай оператор Гамільтона

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

Далі маємо, використовуючи рівняння Шредингера,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}(\psi^* \hat{H} \psi - \psi \hat{H} \psi^*)$$

і з урахуванням явного вигляду оператора \hat{H} отримуємо:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2mi}(\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*).$$

Якщо ввести поняття густини потоку ймовірності

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2m}(\psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi - \psi \hat{\mathbf{p}} \psi^*) = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*),$$

то

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*).$$

Отже, ми отримали, що

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0.$$

Це є рівняння неперервності, яке описує закон збереження густини ймовірності. Вигляд цього рівняння є в повній аналогії з класичною механікою, де воно описує закон збереження речовини, або з класичною електродинамікою, де воно виражає збереження електричних зарядів.

З рівняння неперервності випливає закон збереження ймовірності в інтегральній формі:

$$\frac{d}{dt} \int |\psi|^2 d\mathbf{r} = 0.$$

Це й не дивно, оскільки саме ця рівність була покладена як одна з вимог, яку повинно задовольняти основне рівняння квантової механіки — рівняння Шредингера. Однак рівняння в диференціальній формі дає змогу нам зробити дуже важливий висновок про неперервність потоку \mathbf{j} . А це приводить, як видно з явного виразу для \mathbf{j} , до вимог неперервності хвильових функцій та їхніх

перших похідних. Отже, хвильові функції $\psi(\mathbf{r}, t)$ та їх похідні за просторовими координатами повинні бути неперервними функціями незалежно від поведінки потенціальної енергії, яка може бути і розривною функцією. Ці умови відіграють важливу роль при розв'язуванні рівняння Шредингера для частинки, що рухається в полі зі складною топологією.

Зауважимо, якщо ψ є дійсною функцією, то $\mathbf{j} = 0$. Зобразимо хвильову функцію як комплексну величину в показниковій формі

$$\psi = |\psi|e^{i\vartheta},$$

де ϑ — фаза хвильової функції, тоді

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{v},$$

де швидкість

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar}{m} \text{grad } \vartheta.$$

Якщо частинка із зарядом e знаходиться в електромагнітному полі, то оператор Гамільтона, який відповідає класичній функції Гамільтона,

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} + e\varphi,$$

де \mathbf{A} , φ — векторний та скалярний потенціали поля. У цьому випадку:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \left(\psi^* \hat{H} \psi - \psi \hat{H}^* \psi^* \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left\{ \psi^* \frac{(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2}{2m} \psi - \psi \frac{(\hat{\mathbf{p}}^* - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2}{2m} \psi^* \right\} \\ &= \frac{1}{2mi\hbar} \left\{ \psi^* \hat{\mathbf{p}}^2 \psi - \psi \hat{\mathbf{p}}^{*2} \psi^* - \frac{e}{c} \psi^* (\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}) \psi \right. \\ &\quad \left. + \frac{e}{c} \psi (\hat{\mathbf{p}}^*\mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}^*) \psi^* \right\} \\ &= \frac{1}{2mi\hbar} \left\{ \psi^* \hat{\mathbf{p}}^2 \psi - \psi \hat{\mathbf{p}}^2 \psi^* - \frac{e}{c} \psi^* (\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}) \psi \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{e}{c} \psi (\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}})\psi^* \} \\
& = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{2mi\hbar} \left\{ \psi^* \hat{\mathbf{p}}\psi - \psi \hat{\mathbf{p}}\psi^* - 2\frac{e}{c} \psi^* \mathbf{A}\psi \right\}.
\end{aligned}$$

Тут ми використали умову поперечності поля, $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$. Легко бачити, що ми знову приходимо до рівняння неперервності з густиною потоку ймовірності

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2m} (\psi^* \hat{\mathbf{p}}\psi - \psi \hat{\mathbf{p}}\psi^*) - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \psi^* \psi.$$

Для частинки в електромагнітному полі у випадку, коли ψ записана в показниковій формі, потік

$$\begin{aligned}
\mathbf{j} & = \frac{\hbar}{m} |\psi|^2 \operatorname{grad} \vartheta - \frac{e}{mc} \mathbf{A} |\psi|^2 = \rho \left(\mathbf{v} - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \right) \\
& = \rho \frac{(\mathbf{p} - e\mathbf{A}/c)}{m},
\end{aligned}$$

тобто “вмикання” поля зсуває імпульс частинки \mathbf{p} на величину $(-e\mathbf{A})/c$, що цілком узгоджується з класичною електродинамікою.

§ 17. Зміна середніх значень фізичних величин із часом. Квантові дужки Пуассона

Розглянемо деяку фізичну величину A і відповідний їй оператор \hat{A} . Середнє значення

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

Розглянемо тепер, як змінюється це середнє із часом. Для цього обчислимо похідну

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle A \rangle & = \int \left\{ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A} \psi + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi + \psi^* \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\} dq \\
& = \int \left\{ -\frac{1}{i\hbar} (\hat{A}\psi) \hat{H} \psi^* + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi + \frac{1}{i\hbar} \psi^* \hat{A} \hat{H} \psi \right\} dq
\end{aligned}$$

$$= \int \left\{ -\psi^* \frac{\hat{H} \hat{A}}{i\hbar} \psi + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\hat{A} \hat{H}}{i\hbar} \psi \right\} dq.$$

Уведемо оператор похідної за часом від оператора \hat{A} такий, що

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \left\langle \frac{d\hat{A}}{dt} \right\rangle,$$

тобто похідна від середнього значення величини A дорівнює середньому значенню від уведеного оператора похідної:

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

Ми вже раніше вводили квантові дужки Пуассона

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

Отже, маємо:

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \{\hat{A}, \hat{H}\}.$$

Повна аналогія з класичною механікою: для фізичної величини $f = f(q, p, t)$ повна похідна

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, H\}_{\text{кл}},$$

де $H = H(q, p, t)$ — класична функція Гамільтона, а класична дужка Пуассона для величин f_1 і f_2

$$\{f_1, f_2\}_{\text{кл}} = \frac{\partial f_1}{\partial q} \frac{\partial f_2}{\partial p} - \frac{\partial f_2}{\partial q} \frac{\partial f_1}{\partial p}.$$

Квантові дужки Пуассона тоді є ермітовим оператором, коли вони складені з ермітових операторів,

$$\{\hat{A}, \hat{H}\}^+ = \{\hat{A}, \hat{H}\},$$

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

$$\hat{H}^+ = \hat{H},$$

як і повинно бути, оскільки вони описують реальний процес — еволюцію в часі фізичних величин.

Якщо фізична величина A і відповідний їй оператор \hat{A} не залежать явно від часу, то

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \{\hat{A}, \hat{H}\}.$$

Розглянемо важливий клас фізичних величин, так званих інтегралів руху, тобто фізичних величин, які зберігаються з часом:

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = 0, \quad \langle A \rangle = \text{const.}$$

Як видно з означення оператора похідної, для того щоб величина A була інтегралом руху, дужка Пуассона повинна дорівнювати нулеві:

$$\{\hat{A}, \hat{H}\} = 0,$$

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

Інакше кажучи, якщо оператор фізичної величини комутує з гамільтоніаном, то ця фізична величина є інтегралом руху. Зокрема, якщо \hat{H} не залежить явно від часу (консервативна система), а оператор \hat{H} завжди комутує сам із собою, то його середнє значення, тобто енергія, зберігається.

Існування інтегралів руху відображає певну симетрію системи. Причиною того, що оператор Гамільтона не залежить явно від часу, є однорідність часу. З уваги на цю однорідність властивості замкненої фізичної системи не змінюються при зсувах часу на деяку величину, оскільки всі моменти часу для неї є еквівалентними. Наслідком цього, як бачимо, є закон збереження енергії¹.

¹Такі зсуви в часі є в нашій історії. Відомо, що твори античних авторів переважно були відшукані в епоху Відродження або безпосередньо перед нею, причому до нас дійшли лише переписані в цей час рукописи. Зокрема, це стосується “Елементів” Евкліда і творів Архімеда, праць батька історії Геродота й текстів риторичних творів Цицерона та інших. У зв’язку з цим, крім питань причетності античних авторів саме до цих рукописів та чужих пізніших вставок, виникає проблема хронології: виявилось, що необхідно зсувати деякі дати історичних подій, як правило, до нас, і стискати періоди історичних епох. Між іншим, цим питанням займався і Ньютон, стиснувши, наприклад, на порядок “час життя” Стародавнього Єгипту, чим сполошив традиційних

Закон збереження імпульсу впливає з однорідності простору. Дійсно, однорідність простору означає, що при переміщенні системи як цілого на будь-який довільний вектор \mathbf{a} гамільтоніан \hat{H} , який визначає її властивості, не повинен змінюватись. Інакше кажучи, оператор \hat{H} мусить комутувати з оператором зміщення

$$\hat{T} = e^{\mathbf{a}\nabla} = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{a}\hat{\mathbf{p}}},$$

де \mathbf{a} — постійний вектор, $\hat{\mathbf{p}}$ — оператор імпульсу. А це означає, що оператор \hat{H} комутує з оператором імпульсу. Отже, виявляється, що імпульс є інтегралом руху².

Раніше ми мали твердження: якщо два оператори комутують між собою, то вони мають спільну систему власних функцій і відповідні фізичні величини можуть бути одночасно виміряні. Отже, інтеграли руху вимірюються одночасно з енергією системи.

хронологів. Історики досі не можуть дати собі ради з цими перенесеннями та стикуваннями епох.

²Першим, хто висловив ідею про закон збереження кількості руху, на основі своєї евристичної концепції “незмінності першопринципально створеної кількості матерії з її рухом і спокоєм”, був Р. Декарт (1596–1650), інтуїтивно визначивши цю величину як добуток швидкості на розміри фізичної системи. За Декартом, матерія має лише одну властивість — протяжність, тому в означенні імпульсу він увів розмір, а не кількість матерії чи масу тіла m ; не йшлося в нього і про напрям швидкості \mathbf{v} . Ця початкова розмитість в означенні приводила й до непорозумінь, і до неправильних тверджень. Х. Гюйгенс (1629–1695), досліджуючи цю проблему в процесах зіткнення тіл, попутно винайшов ще один інтеграл руху mv^2 — “живу силу”, як пізніше її назвав Г. В. Ляйбніц (1646–1716). Драматична історія, “що зберігається — mv чи mv^2 ”, тривала майже століття, поки з’ясувалось, що й справді маємо два інтеграли руху. Пригоди “живої сили” продовжувались і в наступному, XIX столітті, поки молодий німецький лікар Р. Маєр (1814–1878) дивними й на ту пору майже містичними міркуваннями, спостерігаючи за кольором “відпрацьованої”, тобто окисленої венозної крові людини в різних температурних умовах, не винайшов у 1841 році закон збереження й перетворення енергії (а цій величині назву дав ще раніше в 1807 році молодий англійський лікар Т. Юнг (1773–1829) — один із творців хвильової теорії світла), йому між іншим належать також перші кроки на довгому шляху розшифрування єгипетських ієрогліфів. До кінця справу з цим законом довели Г. Гельмгольд (1821–1894), також лікар за освітою, своїми теоретичними узагальненнями і, особливо, Дж. П. Джоуль (1818–1889) різноманітними й беззаперечними дослідженнями (він мав лише домашню інженерну освіту). Як ми тепер знаємо, у фундаменті цих обох великих законів збереження є простий і зрозумілий принцип однорідності простору–часу.

Якщо зберігаються фізичні величини, оператори яких не комутують, то стан є виродженим. Справді, нехай ми маємо дві фізичні величини A та B , яким відповідають оператори \hat{A} та \hat{B} . За умовою

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{B}, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{A}, \hat{B}] \neq 0.$$

Тобто ми маємо дві різні системи власних функцій. Функції обох цих систем є власними функціями гамільтоніана \hat{H} . Отже, одному власному значенню енергії відповідає більше ніж одна власна функція, тобто маємо виродження. Прикладом може бути вільний рух частинки: енергії $p^2/2m$ відповідає безліч плоских хвиль з різними напрямками вектора імпульсу \mathbf{p} за умови $|\mathbf{p}| = \text{const}$. Це безмежнократне виродження зумовлене існуванням двох інтегралів руху: імпульсу та моменту кількості руху, оператори яких не комутують між собою.

Нарешті розглянемо рівняння руху для координати та імпульсу в операторній формі в одновимірному просторі:

$$\hat{x} = \frac{x\hat{H} - \hat{H}x}{i\hbar}, \quad \hat{p} = \frac{\hat{p}\hat{H} - \hat{H}\hat{p}}{i\hbar},$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x), \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x},$$

$$\hat{p} = \left(-i\hbar \frac{\partial U}{\partial x} \right) / i\hbar,$$

$$\hat{x} = \frac{1}{2im\hbar} (x\hat{p}^2 - \hat{p}^2x) = \frac{\hat{p}}{m}.$$

Отже, система

$$\begin{cases} \hat{x} = \frac{\hat{p}}{m}, \\ \hat{p} = -\frac{\partial U}{\partial x} \end{cases}$$

— аналог рівнянь Гамільтона. Ці рівняння і становлять зміст так званої теореми Еренфеста: квантові рівняння руху для операторів отримуємо з класичних рівнянь формальною заміною фізичних величин відповідними операторами.

§ 18. Стаціонарні стани

Стани, у яких енергія має певні значення, називають стаціонарними станами. Як уже вказувалось, якщо на систему не діють зовнішні сили, то $\{\hat{H}, \hat{H}\} = 0$ й енергія є інтегралом руху, тобто діє закон збереження енергії. У хвильовому рівнянні, що описує стани з певними значеннями енергії, змінні q і t розділяються. Нехай ми маємо хвильове рівняння

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

Для розділення змінних застосуємо метод Фур'є:

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

Оператор Гамільтона \hat{H} не залежить від часу, тому

$$i\hbar \frac{d\varphi(t)}{dt} \psi(q) = \varphi(t) \hat{H} \psi(q),$$

або

$$i\hbar \frac{\dot{\varphi}}{\varphi} = \frac{\hat{H} \psi}{\psi},$$

де крапка означає повну похідну за часом. Ліва частина цього рівняння є функцією лише часу t , а права — тільки координат q . Рівність очевидно виконується, якщо ліва і права частини рівняння дорівнюють сталій величині, яку ми позначимо через E :

$$i\hbar \frac{\dot{\varphi}}{\varphi} = E,$$

$$\hat{H} \psi(q) = E \psi(q).$$

З першого рівняння знаходимо

$$\varphi = C e^{-iEt/\hbar}.$$

З другої умови ми отримуємо рівняння на власні значення для оператора енергії \hat{H} . Величина E має зміст енергії. Отже, як і повинно бути, значення, які може набувати енергія, визначаємо з рівняння на власні значення та власні функції гамільтоніана системи. Це рівняння називають також стаціонарним рівнянням

Шредингера. Таким чином, дописуючи індекси, що нумерують стани, маємо хвильову функцію, яка описує стаціонарні стани з певною енергією E_n :

$$\begin{cases} \psi_n(q, t) = e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(q), \\ \hat{H} \psi_n(q) = E_n \psi_n(q). \end{cases}$$

Система функцій $\psi_n(q, t)$ є повною, і будь-яка функція

$$\psi(q, t) = \sum_n C_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(q),$$

а величина $|C_n|^2$ дорівнює, згідно з принципом суперпозиції, імовірності різних значень енергії.

Зробимо тепер кілька зауважень. Для дискретних станів існує інтеграл

$$\int |\psi_n(q, t)|^2 dq = \int |\psi_n(q)|^2 dq = 1$$

— це означає, що $\psi_n(q)$ достатньо швидко спадає на безмежності. Іншими словами, імовірність перебування частинки на безмежності є зникаюче малою — частинка рухається в обмеженому об'ємі. Висновок: якщо частинка рухається в обмеженій ділянці простору (фінітний рух), то її рівні енергії дискретні, вони квантуються. Навпаки, у випадку неперервного спектра хвильові функції нормуються на δ -функцію й інтеграл не існує: $\int |\psi_E(q)|^2 dq = \infty$. Це означає, що $\psi_E(q)$ слабо спадає на безмежності або взагалі не спадає, і, таким чином, імовірність знайти частинку на безмежності відмінна від нуля. Отже, якщо частинка рухається в необмеженій ділянці (інфінітний рух), то енергетичний спектр є неперервним.

Стаціонарним станом, як показує досвід, фактично є лише основний стан атомної системи, решта — квазістаціонарні. У збудженому стані атом перебуває лише деякий час, а згодом він спонтанно переходить на нижній рівень, випромінюючи кванти енергії. Причиною спонтанного випромінювання світла є взаємодія електронів атома з нульовими коливаннями електромагнітного поля. Хоча середні значення напруженостей поля у вакуумному стані дорівнюють нулеві, середні квадратичні відхилення, унаслідок принципу невизначеностей, відмінні від нуля.

Тут ми торкаємось питання необоротності фізичних подій у часі. Рівняння Шредингера є оборотним у часі: заміна t на $(-t)$ та ψ на ψ^* залишає його незмінним. Отже, воно не може описувати квазістаціонарних станів, якщо їх не “заносити в теорію руками”. Внесення необоротності означає, що відбирається лише певний клас розв’язків рівняння Шредингера для системи “атоми плюс поле”. При такому відборі розв’язків неявно припускається, що випромінений фотон, блукаючи Всесвітом, більше ніколи не зустріне атома і не переведе його знову в збуджений стан.

Розв’язування стаціонарного рівняння Шредингера — це одна із центральних задач квантової механіки, оскільки власні значення енергії E_n квантовомеханічних систем, або, як кажуть, їхній енергетичний спектр, є найважливішою фізичною характеристикою, яка визначає низку інших властивостей, а хвильові функції $\psi_n(q)$ дозволяють розраховувати не лише середні значення спостережуваних величин, а й просторову структуру атомів та їх сукупностей, імовірності переходів між станами, зокрема інтенсивності випромінювання й поглинання світла та перерізи розсіяння одних частинок на інших. Фактично більша частина нашого курсу присвячена знаходженню розв’язків рівняння Шредингера для різноманітних задач. Зрозуміло, що не для всіх потенціалів це рівняння допускає точний аналітичний розв’язок. З кількома такими задачами, що мають точний розв’язок, ми ознайомимось у наступних розділах. Для інших задач розвинемо наближені методи, такі, як теорія збурень та варіаційний принцип.

На рівняння Шредингера можна дивитись і по-іншому. А саме, воно дає змогу за відомою хвильовою функцією знаходити потенціальну енергію. Така постановка питання у класичній механіці відповідає обчисленню сили чи потенціалу за відомою траєкторією частинки (формула Біне).

Розгляньмо, наприклад, рух частинки в одновимірному просторі з координатою x у силовому полі з потенціальною енергією $U = U(x)$. Візьмімо до уваги основний стан. Нагадаємо, що стан з найнижчим значенням енергії називають основним станом. Як ми знаємо, основний стан є невідродженим і його хвильова функція не має вузлів (див. §10). У зв’язку з цим, хвильову функцію основного стану $\psi = \psi(x)$ завжди можна вибрати дійсною і додатною, тому запишемо її так:

$$\psi = ce^u,$$

c — стала нормування, а для функції $u = u(x)$ знаходимо рівняння, яке випливає зі стаціонарного рівняння Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + U\psi = E\psi,$$

E — енергія основного стану, а штрих означає похідну за координатою x . Отже, для u маємо таке рівняння:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}[u'' + (u')^2] + U = E.$$

Оскільки функція u за умовою задана, то звідси й знаходимо потенціальну енергію.

Наприклад, якщо $u = -ax^2$, $a > 0$, то наше рівняння є таким:

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

звідси

$$E = \frac{\hbar^2}{m}a,$$

а потенціальна енергія

$$U = \frac{2\hbar^2a^2}{m}x^2.$$

Тобто виявляється, що U є потенціальною енергією лінійного гармонічного осцилятора із частотою $\omega = 2\hbar a/m$. Отже, записана через частоту повна енергія $E = \hbar\omega/2$, а з умови нормування знаходимо сталу c :

$$|c|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2ax^2} dx = 1,$$

інтеграл дорівнює $\sqrt{\pi/2a}$ і $c = (m\omega/\pi\hbar)^{1/4}$.

Візьмімо складнішу функцію

$$u = -ax^2 - bx^4$$

і з рівняння для неї маємо

$$E = \frac{\hbar^2}{m}a,$$

$$U = \frac{2\hbar^2}{m} [4b^2x^6 + 4abx^4 + (a^2 - 3b)x^2].$$

Цей результат можна трактувати ще й так: для потенціальної енергії

$$U = \frac{2\hbar^2}{m} (Ax^6 + Bx^4 + Cx^2)$$

рівняння Шредингера допускає точний аналітичний розв'язок за умови, що $A = 4b^2$, $B = 4ab$, а $C = a^2 - 3b$, тобто за умови, що коефіцієнт C вже не є довільним, а

$$C = \frac{B^2}{4A} - \frac{3\sqrt{A}}{2}.$$

Якщо $C = 0$, то точний розв'язок маємо за умови, що $B = \sqrt{6}A^{3/4}$.

Досліджуваний потенціал має один точний розв'язок. Зауважимо, що потенціали, для яких відомо кілька точних розв'язків (для основного і збуджених станів), мають назву “квазіточнорозв'язувані”.

Приклад. Довести, що середнє значення від похідної гамільтоніана \hat{H} за деяким параметром λ дорівнює похідній енергії E за λ .

Нехай гамільтоніан системи \hat{H} , а отже, і його власні значення, і власні функції залежать від деякого параметра λ . Продиференціюймо рівняння на власні значення для \hat{H} за λ :

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi + \hat{H} \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} = \frac{\partial E}{\partial \lambda} \psi + E \frac{\partial \psi}{\partial \lambda}.$$

Помножмо це рівняння зліва на ψ^* і проінтегруймо за змінними q :

$$\int \psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi dq + \int \psi^* \hat{H} \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} dq = \frac{\partial E}{\partial \lambda} + E \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} dq.$$

Користуючись самоспряженістю оператора \hat{H} , “перекидаємо” його дію в другому доданку зліва на ψ^* . У результаті цей доданок скорочується з другим доданком у правій частині рівняння. Отже, ми отримуємо остаточно, що

$$\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right\rangle = \frac{\partial E}{\partial \lambda}, \quad E = \langle \hat{H} \rangle.$$

Цей результат справедливий, очевидно, для будь-якого ермітового оператора. Він відомий як теорема про те, що середнє значення від похідної ермітового оператора за параметром λ дорівнює похідній від середнього значення цього оператора за λ . Помічаємо, що ця теорема нагадує результат, який ми одержали для швидкості зміни середніх значень операторів із часом. У цьому нічого

дивного немає, оскільки час t в нерелятивістській теорії є параметром, а не змінною.

Для ілюстрації можливостей цієї теореми розгляньмо гамільтоніан

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

Якщо в ролі параметра λ узяти масу частинки m , то отримуємо

$$\frac{dE}{dm} = - \left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{2m^2} \right\rangle.$$

Тобто середнє значення кінетичної енергії частинки знаходимо простим диференціюванням повної енергії:

$$\left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right\rangle = -m \frac{dE}{dm}.$$

Цікаве співвідношення можна одержати, якщо зробити заміну змінних $\mathbf{r} = \lambda \mathbf{r}'$, у результаті якої

$$\hat{H} = \frac{1}{\lambda^2} \frac{\hat{\mathbf{p}}'^2}{2m} + U(\lambda \mathbf{r}'),$$

оператор $\hat{\mathbf{p}}'$ — канонічно спряжений до \mathbf{r}' . Тепер маємо:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = -\frac{2}{\lambda^3} \left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}'^2}{2m} \right\rangle + \frac{1}{\lambda} \langle (\mathbf{r}' \nabla') U(\lambda \mathbf{r}') \rangle$$

або, повертаючись у правій частині до нештрихованих змінних, отримуємо

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = -\frac{2}{\lambda} \left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right\rangle + \frac{1}{\lambda} \langle (\mathbf{r} \nabla) U(\mathbf{r}) \rangle.$$

Оскільки енергія не залежить від зміни масштабу довжини, тобто від параметра λ , $\partial E / \partial \lambda = 0$, то ми отримуємо рівняння

$$2 \left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right\rangle = \langle (\mathbf{r} \nabla) U(r) \rangle.$$

Величину, яка стоїть в правій частині цього рівняння, називають віріалом сил. Цей вираз є узагальненням на квантовий випадок відомої теореми віріалу Р. Ю. Е. Клаузіуса (1870 р.).

§ 19. Представлення Шрединґера і представлення Гайзенберґа

Розглянемо хвильове рівняння, яке описує еволюцію стану в часі

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

Еволюцію в часі можна розглядати як дію деякого оператора \hat{S} на хвильову функцію, задану в певний початковий момент часу, який ми виберемо рівним нулеві, $t = 0$:

$$\psi(q, t) = \hat{S}(t)\psi(q), \quad \hat{S}(0) = 1,$$

$$\psi(q) = \psi(q, t = 0).$$

З рівняння Шрединґера дістаємо рівняння для оператора еволюції $\hat{S} = \hat{S}(t)$:

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

Якщо \hat{H} не залежить від часу, то

$$\hat{S}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right).$$

Операторну експоненту розуміють як ряд:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = 1 - \frac{i}{\hbar}\hat{H}t + \frac{1}{2!}\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\right)^2 t^2 + \dots$$

Оператор \hat{S} повинен задовольняти умову

$$\int \psi^*(q, t)\psi(q, t) dq = \int \psi^*(q)\psi(q) dq$$

— тобто він мусить зберігати норму хвильової функції з часом, іншими словами: частинка десь знаходиться в просторі зміни q в довільний момент часу t .

Таким чином, маємо:

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

Отже, оператор еволюції повинен бути унітарним:

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

Явний вигляд знайденого оператора \hat{S} , коли \hat{H} не залежить від часу, вказує, що він унітарний:

$$\hat{S}^+ = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}^+ t\right) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) = \hat{S}^{-1}.$$

Якщо хвильову функцію $\psi(q)$ розкласти в ряд за власними хвильовими функціями оператора \hat{H} ,

$$\hat{H} \psi_n(q) = E_n \psi_n(q),$$

то

$$\begin{aligned} \psi(q, t) &= \hat{S} \psi(q) = \hat{S}(t) \sum_n C_n \psi_n(q) = \sum_n C_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \psi_n(q) \\ &= \sum_n C_n \left(1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H} t + \frac{1}{2!} \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}\right)^2 t^2 + \dots\right) \psi_n(q) \\ &= \sum_n C_n \left(1 - \frac{i}{\hbar} E_n t + \frac{1}{2!} \left(-\frac{i}{\hbar} E_n\right)^2 t^2 + \dots\right) \psi_n(q) \\ &= \sum_n C_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \psi_n(q). \end{aligned}$$

Такий спосіб опису часової еволюції квантової системи, коли хвильові функції залежать від часу, називають представленням Шредингера. Відзначимо, що термін “представлення”, який історично утвердив себе, насправді тут є недоречним — мова йде саме про спосіб опису. Тому про такий опис еволюції говорять ще як про “картину Шредингера”.

Можна будувати квантову механіку і так, щоб усю залежність від часу перенести на оператори, а хвильові функції в такому представленні не будуть залежати від часу. Такий опис називають зображенням, або “картиною Гейзенберга”.

Отже, будемо вважати, що хвильові функції $\psi = \psi(q)$ не залежать від часу. Очевидно, що

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

Для знаходження залежності від часу операторів обчислюємо середнє:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int \psi^*(q, t) \hat{A} \psi(q, t) dq = \int (\hat{S}^* \psi^*(q)) \hat{A} \hat{S} \psi(q) dq \\ &= \int \psi^*(q) \hat{S}^+ \hat{A} \hat{S} \psi(q) dq = \int \psi^*(q) \hat{A}(t) \psi(q) dq. \end{aligned}$$

Отже, можемо розраховувати середні значення за хвильовими функціями, незалежними від часу. Однак тепер оператор \hat{A} залежить від часу і має вигляд:

$$\hat{A}(t) = \hat{S}^+ \hat{A} \hat{S} = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right)$$

— представлення Гайзенберга. Приймаючи, що \hat{A} не залежить явно від часу, візьмемо похідну за t :

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{A}(t)}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \hat{H} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \hat{H} = \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{A}(t) - \frac{i}{\hbar} \hat{A}(t) \hat{H}. \end{aligned}$$

Або

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \frac{\hat{A}(t)\hat{H} - \hat{H}\hat{A}(t)}{i\hbar} = \{\hat{A}(t), \hat{H}\}$$

— це рівняння руху для операторів у представленні Гайзенберга.

Обчислимо матричні елементи оператора у представленні Гайзенберга, вибравши для цього власні функції \hat{H} :

$$\begin{aligned} A_{mn}(t) &= \langle m | \hat{A}(t) | n \rangle = \langle m | \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) | n \rangle \\ &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \langle m | \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \hat{A} | n \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) \sum_k \langle m | \exp\left(\frac{i}{\hbar}H t\right) | k \rangle \langle k | \hat{A} | n \rangle \\
&= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) \sum_k \exp\left(\frac{i}{\hbar}E_k t\right) \delta_{mk} \langle k | \hat{A} | n \rangle \\
&= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar}E_m t\right) A_{mn}.
\end{aligned}$$

Отже,

$$A_{mn}(t) = e^{i\omega_{mn}t} A_{mn},$$

де частота переходу $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$, а похідна за часом, яку ми позначимо крапкою,

$$\dot{A}_{mn}(t) = i\omega_{mn}A_{mn}(t).$$

Ці матриці вводив Гайзенберг при побудові матричної квантової механіки, не знаючи й не вводячи поняття оператора.

Зупинимось ще на одному проміжному способі опису еволюції квантових систем у часі — так званому представленні взаємодії. Представлення взаємодії здійснюється оператором еволюції, у якому є лише частина повного гамільтоніана

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}.$$

Оператор еволюції, що творить представлення взаємодії

$$\hat{S}_0(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right).$$

У цьому представленні не вся часова залежність переведена з хвильової функції на оператори: і оператори, і хвильові функції залежать від часу:

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \{\hat{A}(t), \hat{H}_0\},$$

де оператор у представленні взаємодії

$$\hat{A}(t) = S_0^+ \hat{A} S_0 = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t\right).$$

Повний оператор еволюції

$$\hat{S}(t) = \hat{S}_0(t)\hat{\sigma}(t),$$

де оператор $\hat{\sigma}(t)$ задовольняє рівняння, яке випливає з рівняння для $\hat{S}(t)$:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\sigma}(t)}{\partial t} = \hat{V}(t)\hat{\sigma}(t),$$

$$\hat{V}(t) = S_0^+ \hat{V} S_0 = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{V} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right).$$

Оператор $\hat{\sigma}(t)$ здійснює еволюцію в часі, яка зумовлена взаємодією. Отже, у представленні взаємодії оператори залежать від часу, як і в гайзенбергівському представленні, але з гамільтоніаном \hat{H}_0 ; залежність хвильових функцій від часу зумовлена оператором взаємодії:

$$\psi(q, t) = \hat{S}(t)\psi(q) = \hat{S}_0(t)\hat{\sigma}(t)\psi(q),$$

$$\psi_{\text{вз}}(q, t) = \hat{\sigma}(t)\psi(q),$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{\text{вз}}(q, t)}{\partial t} = \hat{V}(t)\psi_{\text{вз}}(q, t).$$

Представлення взаємодії зручно використовувати у випадках, коли розв'язок рівняння Шредингера з оператором \hat{H}_0 є відомим, а для розв'язку задачі з повним гамільтоніаном \hat{H} застосовують наближені методи.

ГЛАВА IV

НАЙПРОСТІШІ ЗАДАЧІ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

§ 20. Частинка в одновимірній прямокутній потенціальній ямі з безмежно високими стінками

Розглянемо рух частинки в одновимірному прямокутному ящику з непроникними стінками, $U(0) = U(a) = \infty$; $U(x) = 0$, $0 < x < a$, a — розмір ящика.

Стационарне рівняння Шредингера запишеться так:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x),$$

з граничними умовами, що забезпечують непроникність стінок:

$$\psi(0) = \psi(a) = 0.$$

Загальний розв'язок рівняння

$$\begin{cases} \psi(x) = C \sin(kx + \delta), \\ E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \end{cases}$$

C , k , δ — сталі, які однозначно визначаються з граничних умов та умови нормування:

$$\begin{aligned} \psi(0) = 0, & \quad \delta = 0, \\ \psi(a) = 0, & \quad ka = n\pi, \end{aligned}$$

$$\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = 1.$$

Отже, маємо

$$\psi(x) = C \sin kx, \quad k = \frac{\pi}{a}n, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Стан з $n = 0$ відсутній, він тотожно дорівнює нулеві. Стани з від'ємними числами n з точністю до фазового множника $e^{i\pi}$ виявляються однаковими зі станами, для яких $n > 0$. Фазовий множник не впливає на фізичні результати, а оскільки хвильова функція визначається з точністю до фазового множника, то стани з $n > 0$ та з $n < 0$ збігаються. Далі беремо до уваги лише додатні квантові числа n . З умови нормування маємо

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^a |\psi(x)|^2 dx = |C|^2 \int_0^a \sin^2 kx dx \\ &= |C|^2 \int_0^a \frac{1 - \cos 2kx}{2} dx = |C|^2 \frac{a}{2} \end{aligned}$$

або (знову ж таки з точністю до фазового множника)

$$C = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

Остаточний результат:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a}nx, \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 n^2, \quad n = 1, 2, \dots$$

Розглянута задача є доброю ілюстрацією загальних висновків, зроблених раніше щодо властивостей власних функцій та власних значень ермітових операторів. Хвильова функція основного стану $\psi_1(x)$ на проміжку $0 < x < a$ не має вузлів, вона є дійсною і додатною. Наступна функція $\psi_2(x)$, що описує перший збуджений стан, має один вузол при $x = a/2$ (див. рис. 18) і т. д.

Частинка, рухаючись в обмеженому об'ємі простору, має дискретні рівні енергії, причому, відповідно до принципу невизначеностей, характерний масштаб енергії $\sim \hbar^2/2ma^2$. Система $\{\psi_n(x)\}$ утворює повний набір ортонормованих хвильових функцій,

$$\int_0^a \psi_n(x)\psi_{n'}(x)dx = \delta_{n,n'}.$$

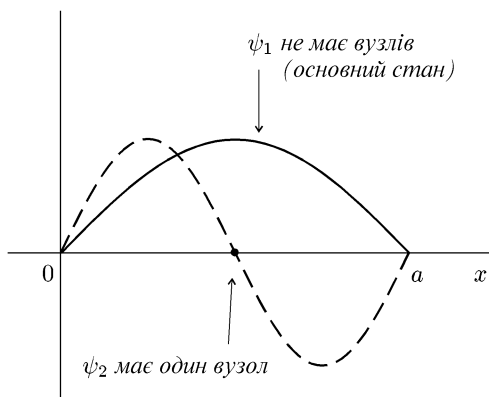


Рис. 18. Хвильові функції двох нижніх станів частинки в ящику.

Повнота функцій дає змогу отримати чимало цікавих співвідношень. Візьмемо, наприклад, функцію $\psi(x) = 1/\sqrt{a}$, $0 < x < a$, $\psi(0) = \psi(a) = 0$. Розкладемо її в ряд:

$$\psi(x) = \sum_n C_n \psi_n(x),$$

де

$$C_n = \int_0^a \psi_n(x) \psi(x) dx = \frac{\sqrt{2}}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{\pi}{a} nx\right) dx = \frac{\sqrt{2}}{\pi n} [1 - (-1)^n],$$

або

$$C_n = \frac{2\sqrt{2}}{\pi n}, \quad n = 1, 3, 5, \dots; \quad C_n = 0, \quad n = 2, 4, 6, \dots$$

Враховуючи явний вигляд $\psi(x)$, знаходимо цікавий ряд

$$\frac{\pi}{4} = \sum_{n=1,3,5,\dots} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{\pi}{a} nx\right).$$

З умови замкненості

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

отримаємо також цікавий результат

$$\sum_{n=1,3,5,\dots} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{8}.$$

Це своєю чергою дає

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \sum_{n=1,3,5,\dots} \frac{1}{n^2} + \sum_{n=2,4,\dots} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{8} + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2},$$

звідки

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6},$$

дзета-функція Рімана $\zeta(2)$.

Приклад 1. Хвильова функція частинки в одновимірній прямокутній безмежно глибокій потенціальній ямі в імпульсному зображенні. За означенням, хвильова функція в імпульсному зображенні

$$\begin{aligned} C(p) &= \int_0^a \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi_n(x) dx = \frac{1}{\sqrt{\pi a \hbar}} \int_0^a e^{-ipx/\hbar} \sin\left(\frac{\pi}{a} nx\right) dx \\ &= 2n\sqrt{\pi a \hbar^3} \frac{\sin\left(\frac{pa}{2\hbar} + \frac{\pi}{2}n\right)}{(\pi n \hbar)^2 - (pa)^2} \exp\left\{-i\left(\frac{pa}{2\hbar} + \frac{\pi}{2}(n-1)\right)\right\}, \end{aligned}$$

де $\psi_n(x)$ взято з основного тексту цього параграфу. Розподіл за імпульсами

$$|C(p)|^2 = \frac{4\pi a \hbar^3 n^2}{(\pi^2 n^2 \hbar^2 - p^2 a^2)^2} \sin^2\left(\frac{pa}{2\hbar} + \frac{\pi}{2}n\right).$$

Очевидно повинна виконуватись умова

$$\int_{-\infty}^{\infty} |C(p)|^2 dp = 1.$$

Перевірмо її. Зробимо заміну змінної інтегрування

$$x = pa/2\hbar + \pi n/2$$

і знайдемо

$$\int_{-\infty}^{\infty} |C(p)|^2 dp = \frac{\pi}{2} n^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2 (\pi n - x)^2} dx$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\pi}{2} n^2 \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} \left[\frac{1}{(\pi n - x)^2} + \frac{1}{(\pi n + x)^2} \right] dx \\
&= \frac{\pi}{2} n^2 \left(-\frac{d}{d\alpha} \right) \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} \left(\frac{1}{\alpha - x} + \frac{1}{\alpha + x} \right) dx \\
&= \pi n^2 \left(-\frac{d}{d\alpha} \right) \alpha \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2(\alpha^2 - x^2)} dx,
\end{aligned}$$

тимчасове позначення $\alpha = \pi n$. Інтеграл є табличним (див., наприклад, Градштейн І. С., Рыжик І. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1971, на стор. 463), і тепер

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} |C(p)|^2 dp &= \pi n^2 \left(-\frac{d}{d\alpha} \right) \frac{\pi}{4\alpha} \left(2 - \frac{\sin 2\alpha}{\alpha} \right) \\
&= \left(\frac{\pi n}{2} \right)^2 \frac{2}{\alpha^2} \left(1 + \cos 2\alpha - \frac{\sin 2\alpha}{\alpha} \right) = 1,
\end{aligned}$$

оскільки $\alpha = \pi n$.

Приклад 2. Рух частинки в одновимірній прямокутній потенціальній ямі скінченної глибини. Нехай потенціальна енергія частинки $U(x) = 0$, $0 \leq x \leq a$ і $U(x) = U = \text{const}$ для $x > a$ та $x < 0$. Розв'язок рівняння Шредингера в середині ями беремо з §20:

$$\psi(x) = C \sin(kx + \delta), \quad E = \hbar^2 k^2 / 2m.$$

Для ділянок поза ямою, коли енергія $E < U$, хвильова функція є очевидно експоненціально спадною:

$$\psi_1(x) = C_1 e^{\varkappa x}, \quad x < 0; \quad \psi_2(x) = C_2 e^{-\varkappa(x-a)}, \quad x > a,$$

причому енергія $E = U - \hbar^2 \varkappa^2 / 2m$.

З умов зшивання хвильових функцій, тобто прирівнювання в точках $x = 0$, $x = a$ хвильових функцій і їхніх похідних, знаходимо таку систему рівнянь:

$$C \sin \delta = C_1, \quad Ck \cos \delta = C_1 \varkappa \quad \text{при } x = 0;$$

$$C \sin(ka + \delta) = C_2, \quad Ck \cos(ka + \delta) = -C_2 \varkappa \quad \text{при } x = a.$$

Із відношення перших та других двох рівнянь маємо:

$$\text{tg} \delta = k / \varkappa, \quad \text{tg}(ka + \delta) = -k / \varkappa.$$

Звідси випливає, що кути δ і $(-ka - \delta)$ можуть відрізнятися хіба що на $n\pi$, де $n = 1, 2, \dots$. Отже,

$$2\delta + ka = n\pi.$$

Далі з виразу $\operatorname{tg}\delta = k/\varkappa$ маємо $\sin\delta = k\sqrt{1 - \sin^2\delta}/\varkappa$, звідки $\sin^2\delta = (k/\varkappa)^2/[1 + (k/\varkappa)^2]$, тому $\sin\delta = \sqrt{E/U}$, і наше рівняння для фаз набуває вигляду:

$$2\arcsin\sqrt{E/U} + \sqrt{E/\frac{\hbar^2}{2ma^2}} = n\pi.$$

Оскільки нас цікавить значення енергії $E/U < 1$, то можемо вважати, що $0 < \arcsin\sqrt{E/U} < \pi/2$. У знерозмірених величинах $E^* = E/\frac{\hbar^2}{2ma^2}$, $U^* = U/\frac{\hbar^2}{2ma^2}$ це рівняння на визначення рівнів енергії є таким:

$$2\arcsin\sqrt{E^*/U^*} + \sqrt{E^*} = n\pi.$$

Якщо яма нескінченно глибока, $U \rightarrow \infty$, ми, зрозуміло, приходимо до рівнів енергії $E_n = \hbar^2\pi^2n^2/2ma^2$, які знайдені в цьому параграфі, а в загальному випадку це рівняння розв'язуємо чисельними методами. Зокрема, при $U^* = 1$ маємо один рівень $E^* = 0.810661$; при $U^* = 5$ також є один рівень $E^* = 2.485569$; при $U^* = 13$ виникає другий рівень: $E_1^* = 3.917762$, $E_2^* = 12.501569$; при $U^* = 43$ виникає вже третій рівень: $E_1^* = 5.731783$, $E_2^* = 21.991611$, $E_3^* = 42.430476$.

§ 21. Гармонічний осцилятор. Хвильовий підхід

У класичній механіці гармонічним осцилятором називають систему, функція Гамільтона якої

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

Розв'язки класичних рівнянь руху добре відомі:

$$\begin{cases} x = x_0 \sin(\omega t + \delta), \\ p = m\omega x_0 \cos(\omega t + \delta), \end{cases}$$

тут ω — частота коливань, x_0 — амплітуда, δ — початкова фаза. Енергія E набуває неперервний ряд значень:

$$E = \frac{m\omega^2}{2}x_0^2.$$

У квантовій механіці імпульс та координату замінюємо на оператори. Тоді гамільтоніан гармонічного осцилятора

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

Завдання полягає в знаходженні розв'язку рівняння Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi.$$

Іншими словами, нам необхідно відшукати власні функції та власні значення оператора \hat{H} .

Розглянемо спочатку підхід на основі хвильової механіки. У координатному зображенні рівняння Шредингера має такий вигляд:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2\psi(x) = E\psi(x), \quad -\infty < x < \infty.$$

Уведемо знерозмірену величину $\xi = x/l_0$, де $l_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$ — характерний масштаб довжини (квантова амплітуда). Знерозміримо це рівняння:

$$-\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + \xi^2\psi(\xi) = \frac{2E}{\hbar\omega}\psi(\xi).$$

З фізичних міркувань, беручи до уваги зростання потенціальної енергії при $x \rightarrow \pm\infty$, випливає, що $\psi \rightarrow 0$ при $\xi \rightarrow \pm\infty$. У цьому випадку права частина рівняння прямує до нуля швидше, ніж ліва:

$$-\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + \xi^2\psi(\xi) = 0.$$

Отже, при великих значеннях ξ розв'язок рівняння $\psi(\xi) \sim \exp(\pm\xi^2/2)$. З фізичних міркувань, знак “+” відкидаємо, і хвильова функція в цій границі $\psi(\xi) \sim \exp(-\xi^2/2)$. Звідси випливає, що хвильову функцію можна зобразити так:

$$\psi(\xi) = CH(\xi)e^{-\xi^2/2},$$

причому невідома функція $H(\xi)$ на безмежності не повинна зростати швидше, ніж $\exp(\xi^2/2)$, C — стала нормування.

Підстановка цього виразу в рівняння Шредингера дає

$$H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - 1 \right) H(\xi) = 0.$$

Запишемо невідому функцію $H(\xi)$ у вигляді ряду

$$H(\xi) = \sum_{k \geq 0} a_k \xi^k$$

і підставимо його в рівняння. Маємо

$$\sum_{k \geq 2} a_k k(k-1) \xi^{k-2} - 2 \sum_{k \geq 0} a_k k \xi^k + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - 1 \right) \sum_{k \geq 0} a_k \xi^k = 0.$$

У першому доданку покладаємо $k-2 = k'$, а потім k' знову перепозначаємо через k :

$$\sum_{k \geq 0} \left[(k+2)(k+1)a_{k+2} - 2ka_k + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - 1 \right) a_k \right] \xi^k = 0.$$

Для того щоб сума степеневого ряду дорівнювала нулеві, необхідно, щоб кожний член ряду дорівнював нулеві. Це дає рекурентне рівняння для невідомих коефіцієнтів a_k :

$$a_{k+2} = a_k \frac{2k+1 - 2E/\hbar\omega}{(k+2)(k+1)}.$$

При великих значеннях k знаходимо, що $a_{k+2} = 2a_k/k$. Звідси бачимо, що для коефіцієнтів з парними значками $a_{2k} \sim 1/k!$, і наш ряд для $H(\xi)$ дає $H(\xi) \sim \exp(\xi^2)$. У результаті хвильова функція не буде задовольняти граничних умов $\psi \rightarrow 0$, $\xi \rightarrow \pm\infty$. Для їх забезпечення обриваємо ряд, покладаючи $a_{n+2} = 0$, але $a_n \neq 0$:

$$2n+1 - 2E/\hbar\omega = 0.$$

Це рівняння визначає рівні енергії $E = E_n$ гармонічного осцилятора

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

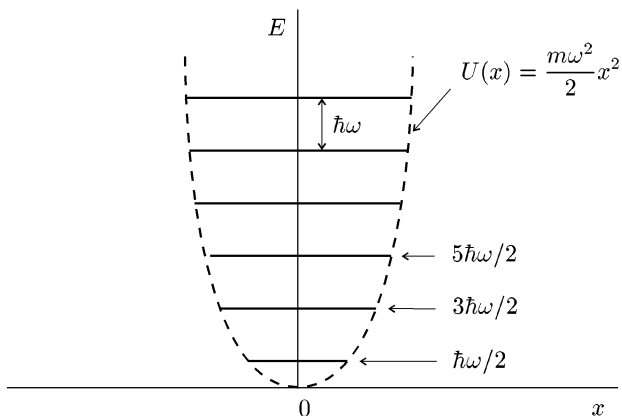


Рис. 19. Рівні енергії лінійного гармонічного осцилятора.

— вони, як бачимо, є еквідистантними (див. рис. 19). При цьому коефіцієнти

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

а функція $H(\xi) = H_n(\xi)$:

$$H_n(\xi) = \sum_{k=0}^n a_k \xi^k$$

— поліном Ерміта. Оскільки стала нормування ще не визначена, за вже давньою домовленістю, вибираємо коефіцієнт при ξ^n рівним 2^n , решта знаходимо з рекурентних співвідношень:

$$H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2\xi)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} (2\xi)^{n-4} + \dots$$

Деякі перших поліномів мають вигляд:

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1, & H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi, \\ H_1(\xi) &= 2\xi, & H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12, \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2, & H_5(\xi) &= 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi. \end{aligned}$$

Виявляється, що поліноми Ерміта можна записати в дуже зручній формі:

$$H_n(\xi) = e^{\xi^2} \left(-\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2}.$$

Справді, неважко переконатись, що цей вираз задовольняє рівняння для функції $H(\xi)$, якщо енергія $E = E_n$. Поліном Ерміта можна зобразити і так:

$$H_n(\xi) = e^{\xi^2} \left(-\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2} = e^{\xi^2/2} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2/2}.$$

З цього означення та стартового рівняння для поліномів Ерміта легко доводимо рекурентні співвідношення для них:

$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2nH_{n-1}(\xi),$$

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi).$$

Отже, хвильові функції гармонічного осцилятора

$$\psi_n(x) = C_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi).$$

Сталі C_n вважаємо дійсними величинами і знаходимо їх з умови нормування. Для цього підрахуємо інтеграл

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n'}(x) \psi_n(x) dx &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} C_{n'} C_n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_{n'}(\xi) H_n(\xi) d\xi \\ &= C_{n'} C_n \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} H_{n'}(\xi) \left(-\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2} d\xi. \end{aligned}$$

Ми використали явний вигляд полінома Ерміта. Нехай $n' < n$ і інтегруємо n разів частинами:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n'}(x) \psi_n(x) dx = C_{n'} C_n \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \frac{d^n H_{n'}(\xi)}{d\xi^n} d\xi.$$

Похідна під інтегралом при $n' < n$ дорівнює нулеві, а отже, інтеграл також дорівнює нулеві. Якщо $n > n'$, то розкриваємо явно поліном $H_{n'}(\xi)$ і проводимо так само n' -кратне інтегрування

частинами — знову отримуємо, що інтеграл дорівнює нулеві. Отже, хвильові функції є ортогональними, як і повинно бути. Якщо $n = n'$, то похідні під інтегралом дають внесок лише від максимального степеня полінома. Цей внесок дорівнює $2^n n!$. З умови нормування

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2(x) dx = C_n^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} 2^n n! \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = C_n^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} 2^n n! \sqrt{\pi}$$

знаходимо

$$C_n = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}.$$

Отже, остаточно

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi),$$

причому

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n'} \psi_n dx = \delta_{n',n}.$$

Стани є невідродженими, і кожному значенню енергії відповідає одна хвильова функція.

В основному стані, коли $n = 0$, енергія осцилятора має найменше значення, але не дорівнює нулеві:

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$$

— так звана енергія нульових коливань. Це наслідок принципу невизначеностей Гайзенберга: не може бути одночасно $\langle x^2 \rangle = 0$ і $\langle p^2 \rangle = 0$ (див. Приклади до §7).

Хвильова функція основного стану

$$\psi_0(\xi) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\xi^2/2}.$$

Як бачимо, вона є безвузловою. Хвильова функція першого збудженого стану

$$\psi_1(\xi) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\xi^2/2} \sqrt{2} \xi,$$

яка відповідає енергії $E_1 = 3\hbar\omega/2$, має один вузол (рис. 20).

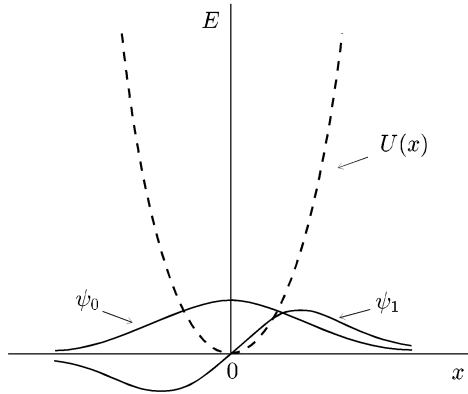


Рис. 20. Хвильові функції лінійного гармонічного осцилятора.

Зробимо зауваження. Якщо розглянути задачу про рух частинки в полі з потенціальною енергією $m\omega^2 x^2/2$ для $x \geq 0$ і безмежно високою стінкою при $x = 0$, то в нашому попередньому розгляді необхідно врахувати ще додаткову умову: хвильові функції в точці $x = 0$ повинні дорівнювати нулеві. Цю умову задовольняють розв'язки з непарним значенням квантового числа, $n = 1, 3, 5, \dots$. Це і будуть хвильові функції такого обрізаного гармонічного осцилятора за умови, що $x \geq 0$.

Приклад 1. Обчислити середні значення координати $\langle x^k \rangle$ для гармонічного осцилятора.

Виходимо з того, що для будь-якого оператора, незалежного від часу, середнє $\langle \hat{f} \rangle = 0$. Нехай ермітовий оператор $\hat{f} = \varphi \hat{p} + \text{e.c.}$, де $\varphi = \varphi(x)$. Отже, $\langle \hat{p}\varphi + \varphi\hat{p} + \text{e.c.} \rangle = 0$ і, оскільки $\dot{\varphi} = [\varphi, \hat{H}]/i\hbar = [\varphi, \hat{p}^2]/2mi\hbar = (\varphi'\hat{p} + \hat{p}\varphi')/2m$, а $\dot{\hat{p}} = -U'$, U — потенціальна енергія (штрихами позначаємо похідні за x), то отримуємо таке рівняння:

$$\langle \varphi' \hat{p}^2 \rangle / m - i\hbar \langle \varphi'' \hat{p} \rangle / 2m - \langle \varphi U' \rangle + \langle \text{e.c.} \rangle = 0.$$

Оскільки дія оператора $\hat{p}^2/2m = \hat{H} - U$ на власні хвильові функції оператора \hat{H} ("наліво" чи "направо") еквівалентна множенню на $(E - U)$, де E — власне значення енергії, то рівняння набуває такого вигляду:

$$4\langle \varphi'(E - U) \rangle + \hbar^2 \langle \varphi''' \rangle / 2m - 2\langle \varphi U' \rangle = 0.$$

При $\varphi = x$ отримуємо теорему віріалу $2\langle \hat{p}^2/2m \rangle = \langle xU' \rangle$, тому це рівняння називають узагальненою теоремою віріалу.

Для гармонічного осцилятора $E = \hbar\omega(n + 1/2)$ квантове число $n = 0, 1, 2, \dots$, $U = m\omega^2 x^2/2$. Покладаючи $\varphi = x^k$, $k = 1, 2, \dots$, легко знаходимо

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}(2n+1), \quad \langle x^3 \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \frac{2}{3}(2n+1)\langle x \rangle,$$

$$\langle x^4 \rangle = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^2 3(2n^2 + 2n + 1), \quad \langle x^5 \rangle = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2 \frac{2}{15}(16n^2 + 16n + 13)\langle x \rangle,$$

$$\langle x^6 \rangle = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^3 5(4n^3 + 6n^2 + 8n + 3),$$

$$\langle x^7 \rangle = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^3 \frac{24}{105}(16n^3 + 24n^2 + 46n + 19)\langle x \rangle,$$

$$\langle x^8 \rangle = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^4 35(2n^4 + 4n^3 + 10n^2 + 8n + 3).$$

Очевидно, що для звичайного гармонічного осцилятора $\langle x \rangle = 0$, однак для “обрізаного”, коли змінна $x \geq 0$ і квантове число n набуває лише непарних значень, це середнє відмінне від нуля і прямий розрахунок дає:

$$\langle x \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{4\Gamma(1+n/2)}{\pi\Gamma(1/2+n/2)}, \quad n = 1, 3, 5, \dots$$

Приклад 2. Знайти розв’язки рівняння Шредінгера для частинки маси m з гамільтоніаном циклоїдального маятника (див. Приклад до §9):

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}Q^2, \quad -4a \leq Q \leq 4a,$$

тут $\hat{P} = -i\hbar d/dQ$ — оператор імпульсу, ω — частота ізохронних коливань класичного маятника, параметр a — радіус кола, що творить циклоїду.

Рівняння Шредінгера нашої задачі збігається з рівнянням для гармонічного осцилятора, але з додатковою умовою на хвильові функції: $\psi(Q) = 0$, $Q = \pm 4a$. Передусім зауважимо, що з усієї сукупності розв’язків ми можемо відібрати ті, які є розв’язками задачі про гармонічний осцилятор, якщо на поліноми Ерміта накласти умову:

$$H_n(\xi) = 0, \quad \text{при} \quad \xi = Q/\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} = \pm 4a/\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}.$$

Зрозуміло, що сталі нормування хвильових функцій будуть іншими, ніж у гармонічного осцилятора.

Очевидно, що $n \geq 2$ і, зокрема, для $n = 2$ рівняння на нулі полінома Ерміта дає зв’язок між частотою, масою й параметром a : $\omega = \hbar/32ma^2$, при

цьому енергія $E = 5\hbar^2/64ma^2$. Аналогічно для $n = 3$ маємо $\omega = 3\hbar/32ma^2$, $E = 21\hbar^2/64ma^2$; для $n = 4$, $\omega = (3 \pm \sqrt{6})\hbar/32ma^2$, $E = 9(3 \pm \sqrt{6})\hbar^2/64ma^2$. Читач може знайти такі розв'язки і для вищих значень n .

За термінологією, введеною в §18, це і є “квазіточні розв'язки”, оскільки вони існують лише за певних зв'язків між параметрами гамільтоніана (у нашій задачі між ω і ma^2).

Тепер звернімося до точного розв'язку цієї задачі. У загальному випадку рівняння Шредингера (записане в знерозмірених змінних ξ) має два лінійно незалежні, парний і непарний, розв'язки:

$$\psi_1(Q) = C_1 e^{-\xi^2/2} M\left(-\frac{\nu}{2}, \frac{1}{2}, \xi^2\right), \quad \psi_2(Q) = C_2 e^{-\xi^2/2} \xi M\left(\frac{1-\nu}{2}, \frac{3}{2}, \xi^2\right),$$

де $M(a, b, z)$ — так звана вироджена гіпергеометрична функція (див., наприклад, Справочник по спеціальним функціям. Под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. М.: Наука, 1979, на стор. 321), яка в частковому випадку зводиться до поліномів Ерміта,

$$H_{2n}(\xi) = (-)^n \frac{(2n)!}{n!} M\left(-n, \frac{1}{2}, \xi^2\right), \quad H_{2n+1}(\xi) = (-)^n \frac{(2n+1)!}{n!} 2\xi M\left(-n, \frac{3}{2}, \xi^2\right),$$

$n = 0, 1, 2, \dots$; C_1, C_2 — сталі нормування.

Рівні енергії знаходимо з умови рівності нулевій хвильовій функції в точках $Q = \pm 4a$:

$$E_n = \hbar\omega \left(\nu_n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

де ν_n — корені рівнянь

$$M\left(-\frac{\nu}{2}, \frac{1}{2}, \eta\right) = 0, \quad M\left(\frac{1-\nu}{2}, \frac{3}{2}, \eta\right) = 0,$$

параметр $\eta = \hbar\omega / \frac{\hbar^2}{16ma^2}$ є відношенням характерних енергій гармонічного осцилятора й частинки в прямокутній потенціальній ямі з безмежно високими стінками шириною $4a$.

n	$\eta = \frac{3-\sqrt{6}}{2}$	$\eta = \frac{1}{2}$	$\eta = \frac{3}{2}$	$\eta = \frac{3+\sqrt{6}}{2}$	$\eta = 25$
0	4.000	2.0000	0.4185	0.1197	0.0000
1	17.467	9.4402	3.0000	1.6851	1.0000
3	39.881	21.7843	7.1357	4.0000	2.0000
4	71.2565	39.0586	12.9005	7.1842	3.0000
5	111.595	61.2664	20.3060	11.265	4.0000
6	160.898	88.4084	29.3549	16.2484	5.0001
7	219.165	120.485	40.0480	22.1361	6.0006
8	286.395	157.496	52.3857	28.9288	7.0029
9	362.590	199.442	66.3681	36.6266	8.0115
10	447.748	246.323	81.9953	45.2299	9.0366
11	541.871	298.138	99.2674	54.7385	10.0962
12	644.957	354.889	118.184	65.1526	11.2131

У таблиці подано величини ν_n для кількох перших станів, знайдені чисельними методами при різних значеннях параметра η , причому λ_n з парними індексами дає перше рівняння, а з непарними — друге. Серед цих значень рівнів енергії є також “квазіточні розв’язки” (при $\eta = 1/2, 3/2, (3 \pm \sqrt{6})/2$), знайдені вище. Очевидно, при $\eta \rightarrow \infty$ рівні енергії збігаються з енергетичним спектром звичайного гармонічного осцилятора.

§ 22. Гармонічний осцилятор. Метод операторів породження та знищення

Почнімо з того, що знову запишемо вихідні вирази для оператора Гамільтона нашої задачі, переставні співвідношення для операторів координати й імпульсу та рівняння на власні функції і власні значення, не конкретизуючи представлення:

$$\begin{cases} \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2, \\ \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar, \\ \hat{H}\psi = E\psi. \end{cases}$$

Гамільтоніан є квадратичною формою, і напрошується його розклад на “прості множники”. Для цього введемо оператори

$$\hat{b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + i \frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} \right),$$

$$\hat{b}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - i \frac{\hat{p}}{\sqrt{m\hbar\omega}} \right).$$

Візьмемо добуток

$$\hat{b}^+ \hat{b} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{m\omega}{\hbar} \hat{x}^2 + \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} i(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}) + \frac{\hat{p}^2}{m\hbar\omega} \right\},$$

тобто

$$\hat{b}^+ \hat{b} = \frac{m\omega \hat{x}^2}{2\hbar} + \frac{\hat{p}^2}{2m\hbar\omega} - \frac{1}{2}.$$

Аналогічно

$$\hat{b} \hat{b}^+ = \frac{m\omega \hat{x}^2}{2\hbar} + \frac{\hat{p}^2}{2m\hbar\omega} + \frac{1}{2}.$$

Так що переставні співвідношення для цих операторів:

$$\hat{b} \hat{b}^+ - \hat{b}^+ \hat{b} = 1.$$

Очевидно, що

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right).$$

Тому вихідне рівняння на власні значення та власні функції для \hat{H} набуває вигляду:

$$\hbar\omega \left(\hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right) \psi = E\psi.$$

Подіємо зліва на це рівняння оператором \hat{b}^+ :

$$\hbar\omega \left(\hat{b}^+ \hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \hat{b}^+ \right) \psi = E \hat{b}^+ \psi.$$

Використаймо тепер переставні співвідношення операторів \hat{b} , \hat{b}^+ :

$$\hbar\omega \left(\hat{b}^+ \hat{b} \hat{b}^+ - \hat{b}^+ + \frac{1}{2} \hat{b}^+ \right) \psi = E \hat{b}^+ \psi,$$

$$\hbar\omega \left(\hat{b}^+ \hat{b} - 1 + \frac{1}{2} \right) \hat{b}^+ \psi = E \hat{b}^+ \psi,$$

$$\hbar\omega \left(\hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right) \hat{b}^+ \psi = (E + \hbar\omega) \hat{b}^+ \psi.$$

Ми знову прийшли до рівняння на власні функції та власні значення, але з енергією, збільшеною на $\hbar\omega$, і з хвильовою функцією $\hat{b}^+ \psi$. Отже, якщо хвильовій функції ψ відповідає енергія E , то хвильовій функції $\psi_1 = \hat{b}^+ \psi$ — енергія $E + \hbar\omega$:

$$\hbar\omega \left(\hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right) \psi_1 = (E + \hbar\omega) \psi_1.$$

Проводячи аналогічні перетворення і далі, отримаємо такий ланцюжок для хвильових функцій та відповідних значень енергії:

$$\psi \rightarrow E,$$

$$\psi_1 = \hat{b}^+ \psi \rightarrow E_1 = E + \hbar\omega,$$

$$\psi_2 = \hat{b}^+ \psi_1 = (\hat{b}^+)^2 \psi \rightarrow E_2 = E_1 + \hbar\omega = E + 2\hbar\omega,$$

.....

$$\psi_n = (\hat{b}^+)^n \psi \rightarrow E_n = E + n\hbar\omega.$$

Подіємо тепер оператором \hat{b} на наше вихідне рівняння

$$\hbar\omega \hat{b} \left(\hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right) \psi = E \hat{b} \psi,$$

такі ж міркування, як і щойно наведені, дають

$$\hbar\omega \left(\hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right) \psi'_1 = (E - \hbar\omega) \psi'_1,$$

$$\psi'_1 = \hat{b} \psi.$$

Отже, якщо ψ відповідала енергія E , то $\psi'_1 = \hat{b} \psi$ — енергія на квант $\hbar\omega$ менша: $E - \hbar\omega$. Повторюючи цей процес, приходимо до такого ланцюжка співвідношень:

$$\psi \rightarrow E,$$

$$\psi'_1 = \hat{b} \psi \rightarrow E'_1 = E - \hbar\omega,$$

$$\psi'_2 = \hat{b} \psi'_1 = (\hat{b})^2 \psi \rightarrow E'_2 = E'_1 - \hbar\omega = E - 2\hbar\omega,$$

.....

$$\psi'_n = (\hat{b})^n \psi \rightarrow E'_n = E - n\hbar\omega.$$

Як бачимо, оператор \hat{b}^+ , діючи на деяку стартову амплітуду стану, збільшує енергію на квант $\hbar\omega$, а оператор \hat{b} зменшує E на квант $\hbar\omega$. Звідси їхня назва: \hat{b}^+ — оператор породження, \hat{b} — оператор знищення квантів. Підберемо тепер цю стартову хвильову функцію так, щоб енергія, яка їй відповідає, була найменшою, тобто мова йде про основний стан. Означення основного стану, або, як його ще називають, вакуумного стану ψ_0 , фіксуємо рівнянням:

$$\hat{b} \psi_0 = 0.$$

Це постулат, який ми приймаємо без доведення на підставі інтуїтивних міркувань: станів з енергією меншою, ніж мінімальне значення, уже не існує, хвильові функції таких станів просто дорівнюють нулеві. Можна міркувати ще й так. Візьмемо середнє значення гамільтоніана за деякою хвильовою функцією ψ :

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \hbar\omega \int \psi^* \left(\hat{b}^+ \hat{b} + 1/2 \right) \psi dq = \hbar\omega \int \psi^* \hat{b}^+ \hat{b} \psi dq + \hbar\omega/2 \\ &= \hbar\omega \int (\hat{b}^* \psi^*) (\hat{b} \psi) dq + \hbar\omega/2 = \hbar\omega \int |\hat{b} \psi|^2 dq + \hbar\omega/2. \end{aligned}$$

Звідси маємо, що завжди $\langle \hat{H} \rangle \geq \hbar\omega/2$, а мінімальне значення енергії $\hbar\omega/2$ досягається для такої функції ψ , яка задовольняє умову $\hat{b}\psi = 0$. А це і є наше означення основного стану.

З рівняння Шредингера, беручи до уваги означення ψ_0 , знаходимо енергію основного стану E_0 :

$$\hbar\omega(\hat{b}^+\hat{b} + 1/2)\psi_0 = E_0\psi_0, \quad E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}.$$

Отже, розв'язок нашої задачі такий:

$$\begin{cases} \psi_n = C_n(\hat{b}^+)^n\psi_0, & C_0 = 1, \\ E_n = \hbar\omega(n + 1/2). \end{cases}$$

де C_n — сталі нормування. Обчислимо їх. Отже,

$$\int \psi_n^* \psi_n dq = 1,$$

або в явному вигляді

$$|C_n|^2 \int [(\hat{b}^+)^n\psi_0]^* (\hat{b}^+)^n\psi_0 dq = 1.$$

Далі

$$|C_n|^2 \int \left(\hat{b}^+ \frac{\psi_{n-1}}{C_{n-1}}\right)^* \hat{b}^+ \frac{\psi_{n-1}}{C_{n-1}} dq = 1.$$

“Перекиньмо” дію оператора $(\hat{b}^+)^*$ направо, увівши транспонований оператор $(\hat{b}^+)^* = (\hat{b}^+)^+ = \hat{b}$:

$$\left|\frac{C_n}{C_{n-1}}\right|^2 \int \psi_{n-1}^* \hat{b}\hat{b}^+ \psi_{n-1} dq = 1.$$

Оскільки

$$\hbar\omega(\hat{b}^+\hat{b} + 1/2)\psi_{n-1} = E_{n-1}\psi_{n-1} = \hbar\omega(n - 1 + 1/2)\psi_{n-1},$$

то

$$\hat{b}\hat{b}^+\psi_{n-1} = (1 + \hat{b}^+\hat{b})\psi_{n-1} = [1 + (n - 1)]\psi_{n-1}.$$

Тепер маємо

$$\left| \frac{C_n}{C_{n-1}} \right|^2 n \int \psi_{n-1}^* \psi_{n-1} dq = 1,$$

$$\left| \frac{C_n}{C_{n-1}} \right|^2 n = 1$$

або з точністю до фазового множника, з якою визначаються хвильові функції,

$$C_n = \frac{C_{n-1}}{\sqrt{n}}.$$

Маємо рекурентну формулу:

$$\begin{aligned} C_n &= \frac{C_{n-1}}{\sqrt{n}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{C_{n-2}}{\sqrt{n-1}} = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} \frac{C_{n-3}}{\sqrt{n-2}} = \dots = \frac{1}{\sqrt{n!}} C_0 \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}}. \end{aligned}$$

Отже, остаточно

$$\begin{cases} \psi_n = \frac{(\hat{b}^+)^n}{\sqrt{n!}} \psi_0, \\ E_n = \hbar\omega(n + 1/2). \end{cases}$$

Підкреслимо, що ми отримали цей результат, не переходячи до конкретного зображення, на якому реалізується алгебра операторів \hat{b}^+ та \hat{b} .

Знайдемо тепер результат дії операторів породження та знищення на хвильову функцію

$$\begin{aligned} \hat{b}^+ \psi_n &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{b}^+ (b^+)^n \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sqrt{(n+1)!} \frac{(\hat{b}^+)^{n+1}}{\sqrt{(n+1)!}} \psi_0 \\ &= \sqrt{\frac{(n+1)!}{n!}} \psi_{n+1} = \sqrt{n+1} \psi_{n+1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{b}\psi_n &= \frac{1}{\sqrt{n!}}\hat{b}(\hat{b}^+)^n\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}}\sqrt{(n-1)!}\hat{b}\hat{b}^+\frac{(\hat{b}^+)^{n-1}}{\sqrt{(n-1)!}}\psi_0 \\ &= \sqrt{\frac{(n-1)!}{n!}}\hat{b}\hat{b}^+\psi_{n-1} = \sqrt{n}\psi_{n-1},\end{aligned}$$

як і при обчисленні сталої нормування, ми використали те, що

$$\hat{b}^+\hat{b}\psi_n = n\psi_n,$$

а

$$\hat{b}\hat{b}^+\psi_n = (n+1)\psi_n.$$

Ми знайшли важливі рівняння:

$$\hat{b}^+\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1},$$

$$\hat{b}\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1}.$$

Таким чином, згідно з цими правилами, оператор породження збільшує індекс стану хвильової функції на одиницю, а оператор знищення зменшує його на одиницю.

Маючи ці правила, легко знаходимо матричні елементи операторів координати й імпульсу та їхніх степенів. З означення операторів \hat{b} та \hat{b}^+ випливає, що

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{b}^+ + \hat{b}),$$

$$\hat{p} = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(\hat{b}^+ - \hat{b}).$$

Тепер:

$$\begin{aligned}x_{n'/n} &= \langle n'|\hat{x}|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\langle n'|\hat{b}^+ + \hat{b}|n\rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n+1}\delta_{n',n+1} + \sqrt{n}\delta_{n',n-1}),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(x^2)_{n'n} &= \langle n' | \hat{x}^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n' | \hat{b}^+ \hat{b}^+ + \hat{b}^+ \hat{b} + \hat{b} \hat{b}^+ + \hat{b} \hat{b} | n \rangle \\
&= \frac{\hbar}{2m\omega} \left[\sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{n',n+2} + (2n+1) \delta_{n',n} \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{n(n-1)} \delta_{n',n-2} \right],
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(x^3)_{n'n} &= \langle n' | \hat{x}^3 | n \rangle = \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{3/2} \langle n' | \hat{b}^+ \hat{b}^+ \hat{b}^+ + \hat{b}^+ \hat{b}^+ \hat{b} + \hat{b}^+ \hat{b} \hat{b} \\
&\quad + \hat{b}^+ \hat{b} \hat{b}^+ + \hat{b} \hat{b}^+ \hat{b} + \hat{b} \hat{b}^+ \hat{b}^+ + \hat{b} \hat{b} \hat{b}^+ + \hat{b} \hat{b} \hat{b} | n \rangle \\
&= \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{3/2} \left[\sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)} \delta_{n',n+3} \right. \\
&\quad + 3(n+1) \sqrt{n+1} \delta_{n',n+1} + 3n \sqrt{n} \delta_{n',n-1} \\
&\quad \left. + \sqrt{n(n-1)(n-2)} \delta_{n',n-3} \right].
\end{aligned}$$

Аналогічно знаходимо матричні елементи і для степенів оператора \hat{p} : їх отримуємо з наведених вище формул заміною множника $(\hbar/2m\omega)^{1/2}$ на $i\sqrt{m\hbar\omega}/2$, а в дужках знаки “+” біля доданків з парними порядковими номерами замінюємо на знак “-”.

Розглянемо координатне представлення, коли $\hat{p} = -i\hbar d/dx$, $\hat{x} = x$, а оператори

$$\hat{b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right), \quad \hat{b}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right),$$

де

$$\xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}.$$

Знайдемо явний вигляд вакуумного стану $\psi_0 = \psi_0(\xi)$, виходячи з його означення:

$$\hat{b}\psi_0 = 0,$$

$$\xi\psi_0 + \frac{d\psi_0}{d\xi} = 0.$$

Очевидно, що

$$\psi_0 = Ce^{-\xi^2/2},$$

де сталу нормування отримуємо з умови $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_0|^2 dx = 1$,

$$C = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4},$$

так що хвильова функція

$$\psi_0(\xi) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\xi^2/2}.$$

Тепер, за означенням, хвильова функція збудженого стану

$$\psi_n(\xi) = \frac{(\hat{b}^+)^n \psi_0}{\sqrt{n!}} = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\xi^2/2}$$

або

$$\psi_n(\xi) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi),$$

де поліном Ерміта, з яким ми вже знайомі з попереднього параграфа

$$H_n(\xi) = e^{\xi^2/2} \left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\xi^2/2} = e^{\xi^2} \left(-\frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\xi^2}.$$

Метод операторів породження і знищення широко використовують у різних задачах квантової теорії. Розглянуте представлення застосовується до опису електромагнітного поля, коливань ґратки, явища надплинності і т. д. Це представлення є частковим випадком загального представлення вторинного квантування, як його називають, або представлення чисел заповнення для випадку, коли частинки або елементарні збудження мають цілий спіні — випадок статистики Бозе–Айнштейна.

Торкнемось ще питання когерентних станів. Розгляньмо формально рівняння на власні значення для оператора знищення:

$$\hat{b}\psi_\alpha = \alpha\psi_\alpha, \quad \hat{b}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle,$$

α — індекс представлення (квантове число). Оператор \hat{b} неермітовий, тому його власне значення

$$\alpha = \operatorname{Re} \alpha + i \operatorname{Im} \alpha$$

— комплексне число. Набір функцій ψ_α утворює повну систему. Функції ψ_α називають ще когерентними станами¹. Вони є тими станами, які мінімізують невизначеність Гайзенберга:

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

де усереднення відбувається за станами ψ_α . У цьому легко переконатись, якщо рівняння на мінімізуючий пакет, яке ми розглядали раніше, порівняти з рівнянням на власне значення оператора \hat{b} в координатному представленні — ці рівняння (з точністю до множника) є однаковими. Тому представлення когерентних станів ψ_α ще називають представленням мінімізуючих хвильових пакетів.

Цікаво навести розклад ψ_α в ряд за власними станами оператора $\hat{b}^\dagger \hat{b}$, тобто за хвильовими функціями осцилятора ψ_n . Просте доведення цього співвідношення залишаємо читачеві (див. також Приклад 3 для цього параграфа):

$$\psi_\alpha = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \psi_n.$$

Приклад 1. Матричний підхід до осциляторної задачі. Запишемо рівняння Еренфеста, тобто рівняння руху для операторів координати та імпульсу осцилятора з гамільтоніаном $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + m\omega^2 \hat{x}^2/2$:

$$\hat{\dot{x}} = \frac{\hat{p}}{m}, \quad \hat{\dot{p}} = -m\omega^2 \hat{x}.$$

Поставимо ще по одній крапці зліва і справа в першому рівнянні і, скориставшись другим, знаходимо

$$\hat{\dot{x}} + \omega^2 \hat{x} = 0.$$

Візьмемо матричний елемент, побудований на власних функціях оператора \hat{H} :

$$\ddot{x}_{kn} + \omega^2 x_{kn} = 0.$$

¹Назва відображає той факт, що Р. Глаубер ці стани застосував для дослідження когерентних джерел світла (1963 р.). Уперше ці стани розглянув ще в 1926 році Е. Шредингер.

Далі пригадаємо, що з рівнянь Гайзенберга випливає

$$\begin{aligned}\dot{x}_{kn} &= i\omega_{kn}x_{kn}, \\ \ddot{x}_{kn} &= i\omega_{kn}\dot{x}_{kn} = -\omega_{kn}^2x_{kn},\end{aligned}$$

і тому наше рівняння дає

$$(\omega^2 - \omega_{kn}^2)x_{kn} = 0.$$

Отже, $x_{kn} \neq 0$ лише за умови, що $\omega_{kn} = \pm\omega$. Перенумеруємо елементи матриці x_{kn} так, щоб ненульові значення позначались сусідніми індексами: $x_{n\pm 1, n} \neq 0$, $\omega_{n\pm 1, n} = \pm\omega$. Вираз для енергії знайдемо, обчисливши діагональний матричний елемент гамільтоніана,

$$\begin{aligned}E_n &= (\hat{H})_{nn} = \frac{m}{2}(\hat{x})_{nn}^2 + \frac{m\omega^2}{2}(\hat{x})_{nn}^2 \\ &= \frac{m}{2}\sum_k \dot{x}_{nk}\dot{x}_{kn} + \frac{m\omega^2}{2}\sum_k x_{nk}x_{kn} \\ &= \sum_k \left(\frac{m}{2}\omega_{kn}^2 + \frac{m}{2}\omega^2\right)x_{nk}x_{kn} \\ &= \frac{m}{2}\omega_{n+1, n}^2x_{n, n+1}x_{n+1, n} + \frac{m}{2}\omega_{n-1, n}^2x_{n, n-1}x_{n-1, n} \\ &\quad + \frac{m}{2}\omega^2(x_{n, n+1}x_{n+1, n} + x_{n, n-1}x_{n-1, n}) \\ &= m\omega^2(x_{n+1, n}^2 + x_{n-1, n}^2),\end{aligned}$$

нагадаємо, що з умови ермітовості оператора координати $x_{kn} = x_{nk}$. З переставлених співвідношень $\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar$ та $\hat{p} = m\dot{\hat{x}}$ маємо $\hat{x}\dot{\hat{x}} - \dot{\hat{x}}\hat{x} = i\hbar/m$, або в матричній формі для діагональних елементів

$$\begin{aligned}(\hat{x}\dot{\hat{x}})_{nn} - (\dot{\hat{x}}\hat{x})_{nn} &= \frac{i\hbar}{m}, \\ \sum_k (x_{nk}\dot{x}_{kn} - \dot{x}_{nk}x_{kn}) &= \frac{i\hbar}{m}\end{aligned}$$

або

$$\begin{aligned}\sum_k x_{nk}x_{kn}\omega_{kn} &= \frac{\hbar}{2m}, \\ x_{n+1, n}^2\omega_{n+1, n} + x_{n-1, n}^2\omega_{n-1, n} &= \frac{\hbar}{2m}, \\ x_{n+1, n}^2 - x_{n-1, n}^2 &= \frac{\hbar}{2m\omega}.\end{aligned}$$

Ми отримали рекурентне рівняння для $A_n = x_{n,n-1}^2$:

$$A_{n+1} - A_n = \frac{\hbar}{2m\omega}.$$

Будемо починати нумерацію з $n=0$, тому, за означенням, $x_{0,-1}=0$. Тоді очевидно

$$A_n = \frac{\hbar}{2m\omega}n.$$

Звідси знаходимо (з точністю до фазового множника)

$$x_{n,n-1} = x_{n-1,n} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}n,$$

решта $x_{n,k} = 0$. З виразу для енергії знаходимо

$$E_n = m\omega^2 \left(\frac{\hbar}{2m\omega}(n+1) + \frac{\hbar}{2m\omega}n \right),$$

тобто

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2).$$

Задача розв'язана: знайдено рівні енергії та матричні елементи операторів.

Приклад 2. Імпульсне представлення для осциляторної задачі. У цьому представленні $\hat{p} = p$, $\hat{x} = i\hbar d/dp$, а оператори

$$\begin{aligned}\hat{b} &= i(\eta + d/d\eta)/\sqrt{2}, \\ \hat{b}^+ &= -i(\eta - d/d\eta)/\sqrt{2},\end{aligned}$$

де $\eta = p/\sqrt{m\hbar\omega}$. Для основного стану маємо

$$\hat{b}\psi_0(\eta) = 0,$$

$$\psi_0(\eta) = C_0 e^{-\eta^2/2},$$

де з умови нормування $C_0 = (\pi\hbar m\omega)^{-1/4}$. Далі

$$\psi_n(\eta) = \frac{(\hat{b}^+)^n}{\sqrt{n!}}\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} \frac{1}{(\pi\hbar m\omega)^{1/4}} (-i)^n \left(\eta - \frac{d}{d\eta} \right)^n e^{-\eta^2/2}.$$

Або, опускаючи фазовий множник і згадавши означення поліномів Ерміта, остаточно маємо:

$$\psi_n(\eta) = \frac{1}{(\pi\hbar m\omega)^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} e^{-\eta^2/2} H_n(\eta).$$

Приклад 3. Когерентні стани. Знайдемо розклад когерентних станів за хвильовими функціями гармонічного осцилятора і доведемо їхню повноту.

Працюємо в позначеннях Дірака, і отже,

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} C_n |n\rangle,$$

$|n\rangle$ — кет-вектори гармонічного осцилятора. Підставимо цей розклад у рівняння на власні значення оператора знищення

$$\hat{b}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$$

і знаходимо

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_n \sqrt{n} |n-1\rangle = \alpha \sum_{n=0}^{\infty} C_n |n\rangle,$$

або, перепозначаючи індекси в лівій частині рівняння ($n' = n - 1$, потім $n' \rightarrow n$), знаходимо, зважаючи на ортонормованість станів $|n\rangle$, $\langle n'|n\rangle = \delta_{n'n}$, рекурентне співвідношення:

$$C_n \sqrt{n} = \alpha C_{n-1}.$$

Звідси

$$C_n = \frac{\alpha}{\sqrt{n}} C_{n-1} = \frac{\alpha}{\sqrt{n}} \frac{\alpha}{\sqrt{n-1}} C_{n-2} = \dots = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} C_0,$$

і тому

$$|\alpha\rangle = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle,$$

а з умови нормування $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$ знаходимо сталу C_0 :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = |C_0|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{\alpha^{*n'} \alpha^n}{\sqrt{n'!n!}} \langle n' | n \rangle = |C_0|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = |C_0|^2 e^{|\alpha|^2},$$

і з точністю до фазового множника

$$C_0 = e^{-|\alpha|^2/2}.$$

Остаточно

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle.$$

Цей вираз можна записати через оператор породження \hat{b}^+ ще й так:

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2 + \alpha \hat{b}^+} |0\rangle.$$

Стани $|\alpha\rangle$ є неортогональними. Справді,

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \alpha' \rangle &= e^{-|\alpha|^2/2 - |\alpha'|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{(\alpha^*)^n}{\sqrt{n!}} \frac{(\alpha')^{n'}}{\sqrt{n'!}} \langle n | n' \rangle \\ &= e^{-|\alpha|^2/2 - |\alpha'|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha^* \alpha')^n}{n!}, \end{aligned}$$

і отже

$$\langle \alpha | \alpha' \rangle = e^{-|\alpha|^2/2 - |\alpha'|^2/2 + \alpha^* \alpha'}$$

Очевидно

$$|\langle \alpha | \alpha' \rangle|^2 = e^{-|\alpha - \alpha'|^2}$$

Доведемо повноту когерентних станів:

$$\int d\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| = 1.$$

Інтегрування тут відбувається в комплексній площині з вагою $1/\pi$, яка забезпечує правильне нормування: можемо інтегрувати за дійсною і уявною частиною α в безмежних межах або за модулем $\rho = |\alpha|$ і фазою φ , $\alpha = \rho e^{i\varphi}$, ($0 \leq \rho < \infty$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$). Використовуючи знайдений вище розклад, маємо:

$$\begin{aligned} \int d\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| &= \int_0^\infty \rho d\rho \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-\rho^2} \sum_{n=0}^\infty \sum_{n'=0}^\infty \frac{\rho^{n+n'}}{\sqrt{n'!n!}} e^{i\varphi(n'-n)} |n'\rangle \langle n| \\ &= \int_0^\infty 2\rho d\rho e^{-\rho^2} \sum_{n=0}^\infty \sum_{n'=0}^\infty \frac{\rho^{n+n'}}{\sqrt{n'!n!}} \delta_{n'n} |n'\rangle \langle n| \\ &= \sum_{n=0}^\infty \frac{1}{n!} |n\rangle \langle n| \int_0^\infty x^n e^{-x} dx = \sum_{n=0}^\infty |n\rangle \langle n| = 1. \end{aligned}$$

Тут інтеграл за φ дає $2\pi\delta_{n'n}$, а інтеграл за $x = \rho^2$ дорівнює $n!$, крім того, ми використали умову повноти хвильових функцій гармонічного осцилятора. Отже, когерентні стани утворюють повний набір.

§ 23. Метод факторизації для визначення власних значень та власних функцій операторів

Метод операторів породження і знищення, який ми застосували до розв'язку рівняння Шредингера для гармонічного осцилятора, дозволяє провести його узагальнення й на інші задачі. Такий підхід називають методом факторизації у зв'язку з тим, що гамільтоніан записують як добуток двох операторів. Уперше цей метод винайшов Е. Шредингер у 1940 р. (він працював тоді в Дубліні). Зазвичай, метод факторизації не входив до підручників (крім задачі про гармонічний осцилятор). Винятком є невеличка за обсягом книжка Г. Гріна², де цей метод покладено в основу

² Див. Х. Грін. Матричная квантовая механика. М.: Мир, 1968.

розв'язування задач на власні функції та власні значення. Останнім часом метод факторизації дістав подальший розвиток.

Отже, розглянемо в одновимірному просторі рух частинки маси m з координатою x у силовому полі з потенціальною енергією $U = U(x)$. Гамільтоніан

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

\hat{p} — оператор імпульсу. Наше завдання — знайти власні функції $\psi_n(x)$ та власні значення E_n оператора \hat{H} :

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x).$$

Уведімо оператори \hat{A} та \hat{A}^+ , що узагальнюють оператори знищення \hat{b} та породження \hat{b}^+ , які ми запровадили в теорії гармонічного осцилятора:

$$\hat{A} = \frac{i\hat{p}}{\sqrt{2m}} + W,$$

$$\hat{A}^+ = -\frac{i\hat{p}}{\sqrt{2m}} + W,$$

тут $W = W(x)$ — деяка функція координати, яку потрібно буде знайти. Надалі працюємо в координатному зображенні, коли оператор імпульсу $\hat{p} = -i\hbar d/dx$. Беремо до розгляду такі добутки операторів \hat{A} та \hat{A}^+ :

$$\hat{A}^+\hat{A} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + W^2 - \frac{\hbar}{\sqrt{2m}}W',$$

$$\hat{A}\hat{A}^+ = \frac{\hat{p}^2}{2m} + W^2 + \frac{\hbar}{\sqrt{2m}}W',$$

штрих біля W означає похідну за координатою x . Припускаємо, що ми так підібрали невідому функцію W , що гамільтоніан можна подати у факторизованому вигляді,

$$\hat{H} = \hat{A}^+\hat{A} + \varepsilon,$$

тобто, що потенціальна енергія

$$U = W^2 - \frac{\hbar}{\sqrt{2m}}W' + \varepsilon,$$

стали величину ε називають енергією факторизації. Порівняймо ці наші припущення з тим, що ми мали для гармонічного осцилятора:

$$U = m\omega^2 x^2/2, \quad W = \omega x\sqrt{m/2}, \quad W' = \omega\sqrt{m/2}, \quad \varepsilon = \hbar\omega/2;$$

$$\hat{b} = \hat{A}/\sqrt{\hbar\omega}, \quad \hat{b}^+ = \hat{A}^+/\sqrt{\hbar\omega}.$$

Розглянемо тепер рівняння на власні значення \hat{H} для основного стану ($n = 0$):

$$(\hat{A}^+ \hat{A} + \varepsilon)\psi_0 = E_0\psi_0.$$

Визначимо основний стан подібно до гармонічного осцилятора рівнянням

$$\hat{A}\psi_0 = 0,$$

тоді енергія основного стану E_0 дорівнюватиме енергії факторизації,

$$E_0 = \varepsilon.$$

У явному вигляді, зважаючи на означення оператора \hat{A} , рівняння на ψ_0 є таким:

$$\left[\frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \frac{d}{dx} + W(x) \right] \psi_0(x) = 0.$$

Його розв'язок

$$\psi_0 = C \exp \left[-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{x_0}^x W(x') dx' \right],$$

нижня межа інтегрування визначена сталою нормування C , оскільки $\psi_0(x_0) = C$. Для того щоб функція $\psi_0(x)$ була хвильовою функцією основного стану, вона (як ми вже знаємо з §10) не

повинна мати вузлів. Своєю чергою, це накладає умови на функцію $W(x)$. А саме, вона не повинна мати сингулярностей і має забезпечити умову нормування,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_0(x)|^2 dx = 1,$$

звідки випливає така умова:

$$\int_{x_0}^x W(x') dx' \rightarrow +\infty, \text{ при } x \rightarrow \pm\infty.$$

Надалі будемо вважати, що функція W , яку ми підібрали, задовольняє ці умови, і таким чином, ми визначили хвильову функцію основного стану ψ_0 і відповідну енергію E_0 .

Для подальшого аналізу збуджених станів зручно відрахувати енергію від значення E_0 , і тому запровадимо оператор

$$\hat{H}_- = \hat{H} - E_0 = \hat{A}^+ \hat{A}.$$

Поруч із цим оператором уведемо до розгляду його партнера³

$$\hat{H}_+ = \hat{A} \hat{A}^+$$

³Оператори \hat{H}_+ та \hat{H}_- називають суперсиметричними партнерами, а функція W має назву “суперпотенціал”. Ці назви пішли від того, що матричний гамільтоніан $\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_+ & 0 \\ 0 & \hat{H}_- \end{pmatrix}$ разом з так званими суперзарядами

$\hat{Q}_1 = \begin{pmatrix} 0 & \hat{A} \\ \hat{A}^+ & 0 \end{pmatrix}$ та $\hat{Q}_2 = \begin{pmatrix} 0 & i\hat{A} \\ -i\hat{A}^+ & 0 \end{pmatrix}$ задають узагальнену алгебру Лі або супералгебру:

$$\hat{Q}_j \hat{Q}_l + \hat{Q}_l \hat{Q}_j = 2\delta_{lj} \hat{H}, \quad \hat{Q}_j \hat{H} - \hat{H} \hat{Q}_j = 0, \quad l, j = 1, 2.$$

А квантову механіку систем, які виявляють цю суперсиметрію, називають “суперсиметричною квантовою механікою” або SUSY-квантовою механікою. Аббревіатура походить від перших літер англійських слів Super Symmetric. Для докладнішого ознайомлення зі SUSY, а також з наведеними нижче результатами див., наприклад, В. М. Ткачук. Суперсиметрія у квантовій механіці. Львів: ЛДУ, 1994.

і будемо вивчати рівняння на власні значення для цих операторів:

$$\begin{cases} \hat{A}^+ \hat{A} \psi_n^{(-)} = E_n^{(-)} \psi_n^{(-)}, \\ \hat{A} \hat{A}^+ \psi_n^{(+)} = E_n^{(+)} \psi_n^{(+)}. \end{cases}$$

Позначення тут очевидні і не потребують коментарів. Зазначимо лише, що нас цікавлять саме функції $\psi_n^{(-)}$ і рівні енергії $E_n^{(-)}$, причому рівні енергії вихідного оператора \hat{H}

$$E_n = E_n^{(-)} + E_0,$$

де $E_0^{(-)} = 0$, а $\psi_0 = \psi_0^{(-)}$.

Подіємо на друге рівняння нашої системи оператором \hat{A}^+ ,

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

порівняємо його з першим рівнянням і бачимо, що

$$\hat{A}^+ \psi_n^{(+)} = C_n \psi_n^{(-)},$$

$$E_n^{(+)} = E_n^{(-)},$$

C_n — стала нормування. Отже, ми знайшли, що спектри власних значень операторів-партнерів \hat{H}_+ та \hat{H}_- збігаються (за винятком стану з нульовим значенням енергії, як буде показано нижче), а хвильові функції зв'язані простим співвідношенням. Сталу C_n знаходимо з умови нормування:

$$\int |\hat{A}^+ \psi_n^{(+)}|^2 dx = |C_n|^2 \int |\psi_n^{(-)}|^2 dx$$

або

$$\int \psi_n^{(+)*} \hat{A} \hat{A}^+ \psi_n^{(+)} dx = |C_n|^2$$

і, використовуючи рівняння на власні значення для \hat{H}_+ , маємо, що

$$E_n^{(+)} = |C_n|^2.$$

Хвильові функції $\psi_n^{(-)}$ та $\psi_n^{(+)}$ є нормованими. Отже, (з точністю до фазового множника)

$$\psi_n^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{E_n^{(+)}}} \hat{A}^+ \psi_n^{(+)}$$

Подіємо тепер оператором \hat{A} на рівняння на власні значення для оператора \hat{H}_- (тобто на перше рівняння з нашої системи):

$$\hat{A} \hat{A}^+ (\hat{A} \psi_n^{(-)}) = E_n^{(-)} (\hat{A} \psi_n^{(-)}).$$

Звідки (після погляду на друге рівняння системи) одержуємо:

$$E_n^{(-)} = E_n^{(+)},$$

$$\hat{A} \psi_n^{(-)} = C'_n \psi_n^{(+)}$$

Сталу C'_n визначаємо аналогічно до попереднього і отримуємо

$$\psi_n^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{E_n^{(-)}}} \hat{A} \psi_n^{(-)}$$

Ми знайшли зв'язок між власними функціями операторів-партнерів \hat{H}_+ та \hat{H}_- і нам залишось зробити ще одне важливе зауваження: оператор \hat{H}_+ не має власного значення, рівного нулеві, якщо таке власне значення має оператор \hat{H}_- . Справді, це означало би, що

$$\hat{A}^+ \psi_0^{(+)} = 0$$

або в явному записі

$$\left[-\frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \frac{d}{dx} + W(x) \right] \psi_0^{(+)}(x) = 0,$$

з розв'язком

$$\psi_0^{(+)}(x) = C' \exp \left[\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{x'_0}^x W(x') dx' \right],$$

C', x'_0 — сталі величини. Однак для цієї функції не існує інтеграла нормування, оскільки раніше ми прийняли, що при $x \rightarrow \pm\infty$ цей показник експоненти прямує до $+\infty$, і тим самим забезпечили умову нормування ψ_0 — хвильової функції основного стану оператора \hat{H}_- . Отже, ми доходимо висновку, що такого стану не існує, тобто в оператора \hat{H}_+ відсутнє власне значення, яке дорівнює нулеві. Таким чином, власні значення операторів \hat{H}_+ та \hat{H}_- збігаються, за винятком того, що оператор \hat{H}_- має ще додаткове власне значення, рівне нулеві.

Одержані вище результати дають змогу побудувати власні функції збуджених станів оператора \hat{H}_- та відповідні їм власні значення. Покажемо це. Отже, нехай функція W , яку ми називатимемо також суперсиметричним потенціалом, залежить від змінної x і від сукупності параметрів, які ми позначимо однією літерою α :

$$W = W(x; \alpha).$$

Це означає, що і гамільтоніани $\hat{H}_+ = \hat{H}_+(\alpha)$ та $\hat{H}_- = \hat{H}_-(\alpha)$, як і оператори $\hat{A} = \hat{A}(\alpha)$, $\hat{A}^+ = \hat{A}^+(\alpha)$ та хвильові функції $\psi_n^{(+)} = \psi_n^{(+)}(x; \alpha)$, $\psi_n^{(-)} = \psi_n^{(-)}(x; \alpha)$, також залежать від цих параметрів. Спробуємо тепер зобразити оператор $\hat{H}_+(\alpha)$ як оператор $\hat{H}_-(\alpha_1)$, але з іншим набором параметрів α_1 :

$$\hat{H}_+(\alpha) = \hat{H}_-(\alpha_1) + \Delta_1,$$

де $\Delta_1 = \Delta_1(\alpha_1)$ — стала величина. Якщо це нам вдається зробити, то оскільки найнижче власне значення оператора $\hat{H}_-(\alpha_1)$ дорівнює нулеві, найнижчий рівень ($n = 1$) для $\hat{H}_+(\alpha)$ дорівнює Δ_1 , а його хвильова функція $\psi_1^{(+)}(x; \alpha) = \psi_0^{(-)}(x; \alpha_1)$. А через те, що спектри власних значень операторів $\hat{H}_-(\alpha)$ і $\hat{H}_+(\alpha)$ збігаються, то виходить, що Δ_1 — енергія першого збудженого стану для $\hat{H}_-(\alpha)$:

$$E_1^{(-)} = \Delta_1,$$

а відповідна хвильова функція, за знайденим вище рецептом,

$$\psi_1^{(-)}(x; \alpha) = \frac{1}{\sqrt{\Delta_1}} \hat{A}^+(\alpha) \psi_1^{(+)}(x; \alpha) = \frac{1}{\sqrt{\Delta_1}} \hat{A}^+(\alpha) \psi_0^{(-)}(x; \alpha_1).$$

Робимо наступний крок. Маючи $\hat{H}_-(\alpha_1)$, будемо його партнером $\hat{H}_+(\alpha_1)$ і для нього знову намагаємось записати рівняння

$$\hat{H}_+(\alpha_1) = \hat{H}_-(\alpha_2) + \Delta_2,$$

$\Delta_2 = \Delta_2(\alpha_2)$ вже з новим набором параметрів α_2 . Тепер Δ_2 — найнижче власне значення оператора $\hat{H}_+(\alpha_1)$, тому наступне стосовно $E_1^{(-)}$ власне значення $\hat{H}_-(\alpha_1)$:

$$E_2^{(-)} = E_1^{(-)} + \Delta_2 = \Delta_1 + \Delta_2.$$

Хвильова функція оператора $\hat{H}_+(\alpha_1)$

$$\psi_2^{(+)}(x; \alpha_1) = \psi_1^{(-)}(x; \alpha_2),$$

а з іншого боку, за нашим рецептом

$$\psi_2^{(-)}(x; \alpha) = \frac{1}{\sqrt{\Delta_1 + \Delta_2}} \hat{A}^+(\alpha) \psi_2^{(+)}(x; \alpha).$$

Далі міркування, аналогічні наведеним вище, дають:

$$\begin{aligned} \psi_2^{(-)}(x; \alpha) &= \frac{1}{\sqrt{\Delta_1 + \Delta_2}} \hat{A}^+(\alpha) \psi_1^{(-)}(x; \alpha_1) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Delta_1 + \Delta_2}} \hat{A}^+(\alpha) \frac{1}{\sqrt{\Delta_2}} \hat{A}^+(\alpha_1) \psi_0^{(-)}(x; \alpha_2). \end{aligned}$$

Продовжуючи цю процедуру для n -го кроку, маємо:

$$\hat{H}_+(\alpha_{n-1}) = \hat{H}_-(\alpha_n) + \Delta_n$$

і звідси спектр енергії

$$E_n^{(-)} = \Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n,$$

а хвильові функції

$$\begin{aligned} \psi_n^{(-)}(x; \alpha) &= \frac{1}{\sqrt{(\Delta_1 + \dots + \Delta_n)(\Delta_2 + \dots + \Delta_n) \dots \Delta_n}} \\ &\times A^+(\alpha) \hat{A}^+(\alpha_1) \dots A^+(\alpha_{n-1}) \psi_0^{(-)}(x; \alpha_n), \end{aligned}$$

де хвильова функція основного стану визначена рівнянням

$$\hat{A}(\alpha_n)\psi_0^{(-)}(x; \alpha_n) = 0,$$

або

$$\left[\frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \frac{d}{dx} + W(x; \alpha_n) \right] \psi_0^{(-)}(x; \alpha_n) = 0.$$

Наша задача розв'язана: остаточно спектр енергії вихідного гамільтоніана \hat{H} дорівнює

$$E_n = E_0 + \Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n,$$

а хвильові функції

$$\psi_n(x; \alpha) = \psi_n^{(-)}(x; \alpha).$$

Для практичного розв'язування задач запишемо рекурентне співвідношення між гамільтоніанами $\hat{H}_+(\alpha_{n-1})$ і $\hat{H}_-(\alpha_n)$ через рекурентні співвідношення між функціями $W(x, \alpha_n)$ та $W(x, \alpha_{n-1})$ та їхніми похідними, виходячи безпосередньо з означень цих гамільтоніанів:

$$\begin{aligned} W^2(x; \alpha_{n-1}) + \frac{\hbar}{\sqrt{2m}} W'(x, \alpha_{n-1}) \\ = W^2(x; \alpha_n) - \frac{\hbar}{\sqrt{2m}} W'(x, \alpha_n) + \Delta_n. \end{aligned}$$

Проілюструємо наведені вище загальні результати конкретними прикладами⁴.

Зробимо спочатку вправу для гармонічного осцилятора. Функцію W ми вже записували вище:

$$W = \alpha\sqrt{2m\omega^2}x, \quad \alpha = 1/2.$$

Наша рекурентна формула тепер дає:

$$2m\omega^2\alpha_{n-1}^2x^2 + \alpha_{n-1}\hbar\omega = 2m\omega^2\alpha_n^2x^2 - \alpha_n\hbar\omega + \Delta_n.$$

⁴Читача, якого цікавить загальний розв'язок рекурентного рівняння для суперпотенціала W , відсилаємо до книжки Ф. М. Морс, Г. Фешбах. *Методи теоретичної фізики*. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 731.

Звідси маємо, що α_n не залежить від індексу n ,

$$\alpha_{n-1}^2 = \alpha_n^2,$$

тобто

$$\alpha_n = \alpha = 1/2,$$

а

$$\Delta_n/\hbar\omega = \alpha_{n-1} + \alpha_n = 1.$$

Тому рівні енергії з урахуванням енергії основного стану $E_0 = \varepsilon = \hbar\omega/2$ маємо такі:

$$E_n = E_0 + \Delta_1 + \dots + \Delta_n = E_0 + n\hbar\omega = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 1, 2, \dots$$

Хвильова функція основного стану

$$\psi_0(x) = C \exp \left[-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \omega \sqrt{\frac{m}{2}} \int_{x_0}^x x' dx' \right] = C' e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2},$$

де сталу $C' = C \exp\left(\frac{m\omega}{2\hbar} x_0^2\right)$ знаходимо з умови нормування, $C' = (m\omega/\pi\hbar)^{1/4}$, і маємо

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right).$$

Хвильові функції збуджених станів із загальної формули дорівнюють

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega n}} \hat{A}^+ \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega(n-1)}} \hat{A}^+ \dots \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega}} \hat{A}^+ \psi_0(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{(\hbar\omega)^n n!}} (A^+)^n \psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{b}^+)^n \psi_0(x), \end{aligned}$$

де

$$\hat{b}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{d}{d\xi} + \xi \right),$$

і збігаються зі знайденими в §22.

Нехай тепер потенціальна енергія частинки

$$U = -\frac{U_0}{\text{ch}^2(x/a)}$$

— це так званий модифікований потенціал Пешля–Теллера, де сталі величини $U_0 > 0$, $a > 0$. Спробуймо, дивлячись на зв'язок між U та функцією W , записати останню в такому вигляді:

$$W = W_0 \operatorname{th}(x/a).$$

За означенням, маємо, що

$$\begin{aligned} U &= W^2 - \frac{\hbar}{\sqrt{2m}} W' + \varepsilon \\ &= W_0^2 \operatorname{th}^2(x/a) - W_0 \sqrt{\frac{\hbar^2}{2ma^2}} \frac{1}{\operatorname{ch}^2(x/a)} + \varepsilon \\ &= W_0^2 + \varepsilon - W_0 \left(W_0 + \sqrt{\frac{\hbar^2}{2ma^2}} \right) \frac{1}{\operatorname{ch}^2(x/a)}. \end{aligned}$$

Якщо покласти

$$\begin{aligned} W_0^2 + \varepsilon &= 0, \\ W_0 \left(W_0 + \sqrt{\frac{\hbar^2}{2ma^2}} \right) &= U_0, \end{aligned}$$

то ми і справді приходимо до вихідної функції $U = U(x)$.

Уведемо знерозмірений параметр

$$\alpha = W_0 \left/ \sqrt{\frac{\hbar^2}{2ma^2}} \right.,$$

тоді

$$\begin{aligned} W &= \sqrt{\frac{\hbar^2}{2ma^2}} \alpha \operatorname{th} \xi, \quad \xi = x/a, \\ U_0 &= \frac{\hbar^2}{2ma^2} \alpha(\alpha + 1). \end{aligned}$$

Запишемо наше головне рекурентне співвідношення для функцій $W(x; \alpha_n)$:

$$\alpha_{n-1}^2 \operatorname{th}^2 \xi + \frac{\alpha_{n-1}}{\operatorname{ch}^2 \xi} = \alpha_n^2 \operatorname{th}^2 \xi - \frac{\alpha_n}{\operatorname{ch}^2 \xi} + \Delta_n \left/ \frac{\hbar^2}{2ma^2} \right.$$

або

$$(\alpha_{n-1}^2 - \alpha_{n-1})\text{th}^2\xi + \alpha_{n-1} = (\alpha_n^2 + \alpha_n)\text{th}^2\xi - \alpha_n + \Delta_n \left/ \frac{\hbar^2}{2ma^2} \right.$$

Звідси знаходимо, що

$$\alpha_{n-1}(\alpha_{n-1} - 1) = \alpha_n(\alpha_n + 1),$$

$$\Delta_n = \frac{\hbar^2}{2ma^2}(\alpha_{n-1} + \alpha_n).$$

Перше рівняння задовольняємо підстановкою⁵ $\alpha_n = \text{const} - n$, причому $\alpha_0 = \alpha$, тому $\text{const} = \alpha$. Після цього знаходимо $\alpha_n = \alpha - n$, $n = 0, 1, 2, \dots$; $n < \alpha$, оскільки лише за умови $\alpha_n > 0$ існує нормована хвильова функція, а

$$\Delta_n = (1 + 2\alpha - 2n) \frac{\hbar^2}{2ma^2}.$$

Беручи до уваги й енергію основного стану

$$E_0 = \varepsilon = -W_0^2 = -\frac{\hbar^2}{2ma^2}\alpha^2,$$

знаходимо дискретні енергетичні рівні

$$E_n \left/ \frac{\hbar^2}{2ma^2} \right. = -\alpha^2 + \sum_{n'=1}^n (1 + 2\alpha - 2n')$$

$$= -\alpha^2 + (1 + 2\alpha)n - n(n + 1) = -(\alpha - n)^2, \quad n < \alpha$$

або, повертаючись до вихідного параметра U_0 ,

$$\alpha = \frac{1}{2} \sqrt{1 + U_0 \left/ \frac{\hbar^2}{8ma^2} \right.} - \frac{1}{2},$$

остаточно маємо

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{8ma^2} \left[-(1 + 2n) + \sqrt{1 + U_0 \left/ \frac{\hbar^2}{8ma^2} \right.} \right]^2,$$

⁵Можна просто розкласти α_n у ряд за степенями n і з цього рівняння знайти зв'язок між коефіцієнтами розкладу: очевидно, що прийдемо до такого ж результату.

і отже, оскільки $n < \alpha$, то є скінченне число дискретних рівнів.

Знайдемо хвильову функцію основного стану:

$$\begin{aligned}\psi_0(x) &= C \exp \left[-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{x_0}^x W(x') dx' \right] \\ &= C \exp \left[-\frac{\alpha}{a} \int_{x_0}^x \operatorname{th} \frac{x}{a} dx \right] = C' \exp [-\alpha \ln(\operatorname{ch} \xi)]\end{aligned}$$

або

$$\psi_0(x) = C' \frac{1}{\operatorname{ch}^\alpha(x/a)},$$

а сталу $C' = C \operatorname{ch}^\alpha(x_0/a)$ визначаємо з умови нормування:

$$|C'|^2 2a \int_0^\infty \frac{d\xi}{\operatorname{ch}^{2\alpha} \xi} = 1.$$

Цей інтеграл є табличним,

$$\int_0^\infty \frac{\operatorname{sh}^\mu \xi}{\operatorname{ch}^\nu \xi} d\xi = \frac{\Gamma\left(\frac{\mu+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\mu}{2}\right)}{2\Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right)}, \quad \operatorname{Re} \mu > -1, \quad \operatorname{Re}(\mu - \nu) < 0,$$

і дорівнює $\sqrt{\pi} \Gamma(\alpha)/2\Gamma(\alpha + 1/2)$, тому остаточно

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{\Gamma(\alpha + 1/2)}{a\sqrt{\pi} \Gamma(\alpha)}} \frac{1}{\operatorname{ch}^\alpha(x/a)}.$$

Хвильову функцію першого збудженого стану знаходимо із загальної формули:

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{\Delta_1}} \hat{A}^+(\alpha) \psi_0(x; \alpha_1)$$

або

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= \sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2(2\alpha-1)}} \left(-\frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \frac{d}{dx} + \sqrt{\frac{\hbar^2}{2ma^2}} \alpha \operatorname{th} \frac{x}{a} \right) \\ &\times \sqrt{\frac{\Gamma(\alpha_1+1/2)}{a\sqrt{\pi}\Gamma(\alpha_1)}} \frac{1}{\operatorname{ch}^{\alpha_1}(x/a)}. \end{aligned}$$

Ураховуючи, що $\alpha_1 = \alpha - 1$, одержуємо

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2\Gamma(\alpha+1/2)}{a\sqrt{\pi}\Gamma(\alpha-1)}} \frac{\operatorname{sh}(x/a)}{\operatorname{ch}^\alpha(x/a)}.$$

Легко перевірити (якщо взяти до уваги наведений вище табличний інтеграл), що ця функція є нормованою. Як і повинно бути, вона має один вузол у точці $x = 0$.

Приклад 1. Обчислити рівні енергії частинки в полі $U = U_0/\cos^2(x/a)$, $-\pi/2 \leq x/a \leq \pi/2$, $U_0 > 0$, $a > 0$.

Покладемо суперпотенціал $W = W_0 \operatorname{tg}(x/a)$ і буквально, повторюючи обчислення з основного тексту цього параграфу для поля з оберненим квадратом гіперболічного косинуса, знаходимо, що $\varepsilon = W_0^2$, параметр $\alpha = W_0/\sqrt{\hbar^2/2ma^2}$, $U_0 = \alpha(\alpha-1)\hbar^2/2ma^2$, а оскільки $U_0 > 0$, то маємо умову $\alpha > 1$ і $\alpha = 1/2 \left(1 + \sqrt{1 + 8U_0ma^2/\hbar^2} \right)$. Далі маємо $\alpha_n = \alpha + n$, $n = 0, 1, 2, \dots$; $\Delta_n = (\alpha_{n-1} + \alpha_n)\hbar^2/2ma^2$ і для рівнів енергії отримуємо:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{8ma^2} \left[1 + 2n + \sqrt{1 + U_0/\frac{\hbar^2}{8ma^2}} \right]^2,$$

кількість рівнів є необмеженою.

Приклад 2. Обчислити потенціальну енергію U та рівні енергії частинки, якщо задано суперсиметричний потенціал

$$W = \frac{\hbar}{\sqrt{2ma^2}} (A \operatorname{tg}(x/a) - B \operatorname{ctg}(x/a)), \quad 0 \leq x/a \leq \pi/2.$$

З означення W знаходимо, що

$$U = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left[\frac{A(A-1)}{\cos^2(x/a)} + \frac{B(B-1)}{\sin^2(x/a)} \right],$$

причому енергія факторизації

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2ma^2} (A+B)^2.$$

З рекурентного співвідношення для суперсиметричного потенціалу

$$W(x; A_n, B_n) = \frac{\hbar}{\sqrt{2ma^2}} \left(A_n \operatorname{tg}(x/a) - B_n \operatorname{ctg}(x/a) \right)$$

знаходимо рекурентні рівняння для параметрів A_n , B_n і величину Δ_n так, як це зроблено в основному тексті цього параграфу:

$$A_{n-1}(A_{n-1} + 1) = A_n(A_n - 1),$$

$$B_{n-1}(B_{n-1} + 1) = B_n(B_n - 1),$$

$$\Delta_n = \frac{\hbar^2}{2ma^2} [(A_n + B_n)^2 - (A_{n-1} + B_{n-1})^2].$$

Звідси знаходимо $A_n = A + n$, $B_n = B + n$,

$$\Delta_n = \frac{\hbar^2}{2ma^2} 4(A + B + 2n - 1).$$

Тепер енергія

$$E_n = \varepsilon + \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left[4(A + B - 1) \sum_{n'=1}^n 1 + 8 \sum_{n'=1}^n n' \right],$$

остаточно

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2ma^2} (A + B + 2n)^2.$$

Хвильова функція основного стану

$$\psi_0(x) = C \exp \left[-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int W(x) dx \right] = C \left(\cos(x/a) \right)^A \left(\sin(x/a) \right)^B.$$

З граничних умов $\psi(0) = \psi(\pi/2) = 0$, маємо $A > 0$, $B > 0$, а з умови нормування

$$C = \sqrt{\frac{2\Gamma(A + B + 1)}{a\Gamma(A + 1/2)\Gamma(B + 1/2)}}.$$

Приклад 3. За суперсиметричним потенціалом

$$W = \frac{\hbar}{\sqrt{2ma^2}} (-A \operatorname{cth}(x/a) + B/A), \quad 0 \leq (x/a) < \infty,$$

відтворити потенціальну енергію частинки U і обчислити енергетичний спектр.

Підставляючи W в рівняння, яке зв'яже його з потенціальною енергією, знаходимо:

$$U = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(\frac{A(A-1)}{\operatorname{sh}^2(x/a)} - \frac{2B}{\operatorname{th}(x/a)} \right)$$

і енергію факторизації

$$\varepsilon = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(A^2 + \frac{B^2}{A^2} \right).$$

З рекурентного співвідношення для функції

$$W(x; A_n, B_n) = \frac{\hbar}{\sqrt{2ma^2}} \left(-A_n \operatorname{cth}(x/a) + \frac{B_n}{A_n} \right)$$

знаходимо рівняння для коефіцієнтів A_n , B_n і величини Δ_n :

$$A_{n-1}(A_{n-1} + 1) = A_n(A_n - 1), \quad B_n = B_{n-1},$$

$$\Delta_n = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(\frac{B^2}{A_{n-1}^2} - A_{n-1} - \frac{B^2}{A_n^2} - A_n \right).$$

Звідси маємо:

$$A_n = A + n, \quad B_n = B,$$

$$\Delta_n = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(\frac{B^2}{(A+n-1)^2} - \frac{B^2}{(A+n)^2} - 2A - 2n + 1 \right).$$

Тепер енергія

$$\begin{aligned} E_n &= \varepsilon + \sum_{n'=1}^n \Delta_{n'} = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(A^2 + \frac{B^2}{A^2} \right) \\ &+ \frac{\hbar^2}{2ma^2} \sum_{n'=1}^n \left[\frac{B^2}{(A+n'-1)^2} - \frac{B^2}{(A+n')^2} - 2A - 2n' + 1 \right]. \end{aligned}$$

Легко зауважити, що перші два доданки під знаком суми взаємно скорочуються за винятком першого члена B^2/A^2 в першому доданку і останнього члена $(-)B^2/(A+n)^2$ в другому доданку. Решта підсумовувань є очевидними і в результаті

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} (A+n)^2 - \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{B^2}{(A+n)^2}.$$

Хвильова функція основного стану

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= C \exp \left[-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int W(x) dx \right] \\ &= C \exp \left[A \ln \operatorname{sh}(x/a) - \frac{B}{A} (x/a) \right] = C e^{-Bx/Aa} (\operatorname{sh}(x/a))^A. \end{aligned}$$

З граничних умов $\psi(0) = 0$ і $\psi(\infty) = 0$, знаходимо $A > 0$ і $B > A^2$, а з умови нормування

$$C = \sqrt{\frac{2^{2A+1} \Gamma(B/A + A + 1)}{a \Gamma(B/A - A) \Gamma(2A + 1)}}.$$

§ 24. Ангармонічний $|x|$ -осцилятор

Дослідимо рух частинки в одновимірному просторі з координатою x в полі з потенціальною енергією

$$U(x) = \alpha|x|, \quad \alpha > 0.$$

Оператор Гамільтона такої системи, яку називатимемо $|x|$ -осцилятором,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \alpha|x|.$$

Наша мета — знайти власні функції $\psi(x)$ та власні значення E оператора \hat{H} . Цей приклад є цікавим і повчальним навіть для тих, хто вже має “набиту руку” в розв’язуванні квантовомеханічних задач. Таку модель для потенціальної енергії використовують, наприклад, при дослідженні зв’язаних станів кварк-антикваркової системи, які відповідають різним спостережуваним частинкам. Крім того, виявилось, що дещо змінена така модель має експериментальну реалізацію, про що скажемо пізніше.

Отже, маємо стаціонарне рівняння Шредингера

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} \pm \alpha\hat{x} \right) \psi(x) = E\psi(x),$$

верхній знак беремо, коли $x \geq 0$, а нижній — для $x \leq 0$. Вигідно працювати в імпульсному зображенні, коли

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} C(p) \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} dp,$$

і для хвильової функції $C(p)$, оскільки $\hat{p} = p$, $\hat{x} = i\hbar d/dp$, маємо рівняння

$$\left(\frac{p^2}{2m} \pm i\alpha\hbar \frac{d}{dp} \right) C(p) = EC(p),$$

яке легко розв’язується. Справді, переписуємо це рівняння так:

$$\pm i\hbar\alpha \frac{dC(p)}{C(p)} = \left(E - \frac{p^2}{2m} \right) dp.$$

Звідси маємо

$$C(p) = C_0 \exp \left[\pm \left(Ep - \frac{p^3}{6m} \right) / i\hbar\alpha \right],$$

C_0 — стала нормування.

Тепер хвильова функція в координатному зображенні

$$\psi(x) = \frac{C_0}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left[\frac{ipx}{\hbar} \pm \frac{i}{\hbar\alpha} \left(\frac{p^3}{6m} - Ep \right) \right].$$

Оскільки інтегрування йде тут у симетричних межах, то після розписування експоненти за формулою Ейлера залишається внесок лише від косинуса як від парної функції:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{C_0}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \cos \left[\frac{px}{\hbar} \pm \frac{1}{\hbar\alpha} \left(\frac{p^3}{6m} - Ep \right) \right] \\ &= \frac{C_0}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \cos \left[\pm \frac{px}{\hbar} + \frac{1}{\hbar\alpha} \left(\frac{p^3}{6m} - Ep \right) \right] \\ &= C_0 \sqrt{\frac{2}{\pi\hbar}} \int_0^{\infty} dp \cos \left(\frac{p^3}{6m\alpha\hbar} - \frac{Ep}{\alpha\hbar} \pm \frac{px}{\hbar} \right). \end{aligned}$$

Одержуючи другу рівність, ми під косинусом винесли за дужки знак “ \pm ”. Зробимо заміну змінної інтегрування

$$p = t(2m\alpha\hbar)^{1/3}$$

і знайдемо, що

$$\psi(x) = C_0 \sqrt{\frac{2}{\pi\hbar}} (2m\alpha\hbar)^{1/3} \int_0^{\infty} dt \cos \left(\frac{t^3}{3} + zt \right),$$

$$z = \pm \xi - \varepsilon,$$

де знерозмірена координата

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

а знерозмірена енергія

$$\varepsilon = E \left/ \left(\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \right)^{1/3} \right.$$

Інтеграл

$$\text{Ai}(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos \left(\frac{t^3}{3} + zt \right) dt$$

відомий як інтеграл або функція Ейрі (його називають також інтеграл райдуги, див. Приклад до §29). Цю функцію можна виразити також через модифіковані функції Бесселя дробового порядку:

$$\text{Ai}(z) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{z}{3}} K_{1/3}(2z^{3/2}/3).$$

Отже, остаточно розв'язок рівняння Шредингера

$$\psi(x) = C \text{Ai}(\pm \xi - \varepsilon),$$

де нова стала інтегрування

$$C = C_0 \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar}} (2m\alpha\hbar)^{1/3}.$$

Таким чином, справа від точки $x = 0$ — хвильова функція

$$\psi(x) = C \text{Ai}(\xi - \varepsilon), \quad x \geq 0,$$

а зліва

$$\psi(x) = C' \text{Ai}(-\xi - \varepsilon), \quad x \leq 0,$$

C' — інша стала.

Для того щоб отримати остаточно результат, нам залишилось зшити ці функції та їхні похідні в точці $x = 0$:

$$\begin{cases} C \text{Ai}(-\varepsilon) = C' \text{Ai}(-\varepsilon), \\ C \text{Ai}'(-\varepsilon) = -C' \text{Ai}'(-\varepsilon), \end{cases}$$

$$\text{Ai}'(z) = d\text{Ai}(z)/dz.$$

З цієї системи двох рівнянь і з умови нормування хвильової функції

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

однозначно знаходимо три невідомі величини: C , C' та E . Це означає, що енергія E не може набувати будь-яких значень, тобто рівні енергії нашої системи є дискретними.

Перший розв'язок системи рівнянь,

$$C = C', \quad \text{Ai}'(-\varepsilon) = 0,$$

а другий

$$C = -C', \quad \text{Ai}(-\varepsilon) = 0.$$

Отже, перший розв'язок дає парну хвильову функцію

$$\psi_n(x) = C \text{Ai}(|\xi| - \varepsilon_n),$$

де рівні енергії

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \right)^{1/3} \varepsilon_n$$

визначаємо з рівняння

$$\text{Ai}'(-\varepsilon_n) = 0, \quad n = 0, 2, 4, \dots;$$

ці розв'язки нумеруємо парними числами.

Другий розв'язок визначає непарну хвильову функцію

$$\psi_n(x) = \pm C \text{Ai}(|\xi| - \varepsilon_n),$$

знак “+” для $x \geq 0$, знак “-” для $x \leq 0$, а рівні енергії знаходимо з рівняння

$$\text{Ai}(-\varepsilon_n) = 0, \quad n = 1, 3, 5, \dots;$$

ці розв'язки нумеруємо непарними числами.

З умови нормування маємо

$$|C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \text{Ai}^2(|\xi| - \varepsilon_n) dx = 1,$$

або

$$2|C|^2 \left(\frac{\hbar^2}{2m\alpha} \right)^{1/3} \int_0^\infty \text{Ai}^2(\xi - \varepsilon_n) d\xi = 1,$$

і після заміни $z = \xi - \varepsilon_n$ знаходимо з точністю до фазового множника

$$C = 1 / \sqrt{\left(\frac{4\hbar^2}{m\alpha} \right)^{1/3} \int_{-\varepsilon_n}^\infty \text{Ai}^2(z) dz}.$$

Нарешті остаточний загальний вигляд нормованої хвильової функції, залежної від ξ , є таким:

$$\psi_n(\xi) = (\pm)^n \frac{\text{Ai}(|\xi| - \varepsilon_n)}{\left[2 \int_{-\varepsilon_n}^\infty \text{Ai}^2(z) dz \right]^{1/2}},$$

$$\int_{-\infty}^\infty \psi_n^2(\xi) d\xi = 1,$$

верхній знак “+” для $\xi \geq 0$, а нижній “-” — для $\xi \leq 0$.

n	ε_n
0	1.01879 297
1	2.33810 741
2	3.24819 758
3	4.08794 944
4	4.82009 921
5	5.52055 983
6	6.16330 736
7	6.78670 809
8	7.37217 726
9	7.94413 359
10	8.48848 673

У таблиці подано перші одинадцять рівнів енергії ε_n , які ми знайшли як нулі функції Ейрі та її похідної (див., наприклад, Справочник по спеціальним функціям. Под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. М.: Наука, 1979, на стор. 294).

На рис. 21 подано безвузлову хвильову функцію основного стану та функцій кількох збуджених станів, які мають вузли.

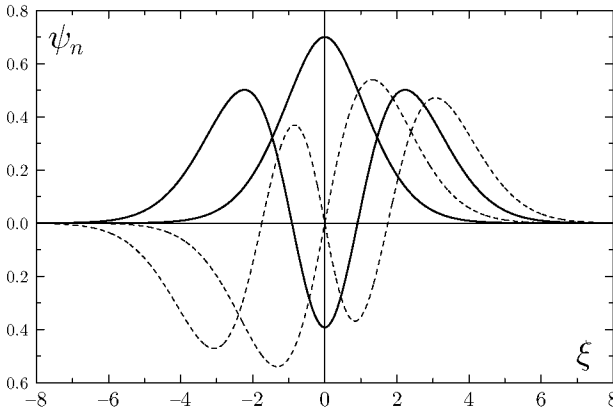


Рис. 21. Хвильові функції $|x|$ -осцилятора. Суцільні лінії — парні хвильові функції ($n = 0, 2$), пунктирні лінії — непарні хвильові функції ($n = 1, 3$).

Насамкінець зауважимо, що якби потенціальна енергія частинки була б несиметричною функцією x і дорівнювала $U(x) = \alpha x$, $\alpha > 0$, $x \geq 0$ та набувала безмежного значення в точці $x = 0$ (безмежно висока стінка), то розв'язок такої задачі $\psi(x) = C \text{Ai}(\xi - \varepsilon_n)$ з умовою $\psi(0) = 0$, тобто $\text{Ai}(-\varepsilon_n) = 0$. Причому рівні енергії ε_n збігаються з наведеними вище для непарних квантових чисел $n = 1, 3, 5, \dots$. Отже, завдяки умові в точці $x = 0$ відбувається “децимація” станів з парними хвильовими функціями. Ця задача є квантовим аналогом класичної шкільної задачі про м'яч, що рухається в однорідному гравітаційному полі біля поверхні Землі, періодично падаючи та відбиваючись від неї ($\alpha = mg$, g — прискорення вільного падіння). Нещодавно вперше було виконано унікальний експеримент зі спостереження таких квантових станів для ультрахолодних нейтронів (швидкості ~ 2 см/сек), що пада-

ють під дією гравітаційного поля Землі та відбиваються від горизонтального нейтронного дзеркала. Цей дослід дозволяє також установлювати нижню межу відстані, після якої можливі спотворення ньютонівського гравітаційного потенціалу (Hartmut Abele, Stefan Baessler, Alexander Westphal, preprint hep-ph/0301145 v1.).

Цікаво також розглянути власні значення енергії ε_n для великих значень квантового числа n , коли можна записати для них явний вираз. Для цього нам потрібно скористатись асимптотичними розкладами функції Ейрі та її похідної (див. на стор. 267 рекомендованого вище довідника):

$$\text{Ai}(-z) = \frac{1}{z^{1/4}\sqrt{\pi}} \sin\left(\frac{2}{3}z^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right),$$

$$\text{Ai}'(-z) = -\frac{z^{1/4}}{\sqrt{\pi}} \cos\left(\frac{2}{3}z^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right), \quad z \rightarrow \infty.$$

Звідси знаходимо нулі функції $\text{Ai}(-\varepsilon)$,

$$\frac{2}{3}\varepsilon_k^{3/2} + \frac{\pi}{4} = k\pi, \quad k = 1, 2, 3, \dots,$$

та похідної $\text{Ai}'(-\varepsilon)$,

$$\frac{2}{3}\varepsilon_k^{3/2} + \frac{\pi}{4} = (2k+1)\frac{\pi}{2}, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Ці дві формули об'єднуємо однією:

$$\varepsilon_n = \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} \left(n + \frac{1}{2}\right)^{2/3}, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

причому перша умова дає непарні значення n , а друга — парні. Між іншим, ця формула дає досить добрі значення ε_n і для малих квантових чисел n . Зокрема для основного стану $n = 0$, наближене значення енергії $\varepsilon_0 = (3\pi/8)^{2/3} = 1.115460$, а точне значення дорівнює $\varepsilon_0 = 1.018793$.

Приклад 1. Обчислити рівні енергії частинки маси m в полі $U = m\omega^2 x^2/2 + \alpha|x|$; $-\infty < x < \infty$; ω^2, α — сталі.

Гамільтоніан можна записати так:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \left(x \pm \frac{\alpha}{m\omega^2}\right)^2 - \frac{\alpha^2}{2m\omega^2},$$

знак “+” для $x > 0$, знак “-” для $x < 0$. Якщо б не було цієї зміни знака, породженої модулем $|x|$ в U , то ми мали б задачу про лінійний гармонічний осцилятор зі зміщенням в точку $(-\alpha/m\omega^2)$ положенням рівноваги і зсунутими на величину $(-\alpha^2/2m\omega^2)$ рівнями енергії. Зміна знаку в \hat{H} при переході через точку $x = 0$ суттєво змінює ситуацію, і ми повинні знаходити розв’язки рівняння Шредингера, подібно як і для $|x|$ -осцилятора.

Отже, загальним розв’язком рівняння Шредингера з нашим гамільтоніаном є добре відомі функції параболічного циліндра $D_{-a-1/2}(z)$, де знерозмірена змінна $z = (x \pm \alpha/m\omega^2)/\sqrt{\hbar/2m\omega}$, параметр $a = -(E + \alpha^2/2m\omega^2)/\hbar\omega$ (див. поданий в тексті цього параграфа довідник зі спеціальних функцій). З умов зшивання хвильових функцій та їхніх похідних в точці $x = 0$ знаходимо рівняння для визначення рівнів енергії E , які, ззагалі кажучи, потребують чисельних розрахунків (ми їх тут не наводимо).

Можна, однак, знайти “квaziточні” розв’язки (термінологію див. у §18): підберемо параметри потенціалу ω^2 , α так, щоб величина $a = -(n + 1/2)$, $n = 0, 1, 2, \dots$, тобто коли функції параболічного циліндра зводяться до поліномів Ерміта $H_n(\xi)$, $\xi = z/\sqrt{2}$, $D_n(z) = 2^{-n/2} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi)$, а енергія

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\alpha^2}{2m\omega^2}.$$

Параметри потенціалу знаходимо з умов зшивання хвильової функції та її похідної в точці $x = 0$:

$$C H_n(\xi_0) = C' H_n(-\xi_0),$$

$$C [-\xi_0 H_n(\xi_0) + 2n H_{n-1}(\xi_0)] = C' [\xi_0 H_n(-\xi_0) + 2n H_{n-1}(-\xi_0)],$$

тут C, C' – сталі нормування, $\xi_0 = \alpha/\sqrt{\hbar m \omega^3}$ і ми врахували, що похідна $dH_n(\xi)/d\xi = 2n H_{n-1}(\xi)$.

Беремо до уваги, що $H_n(-\xi) = (-1)^n H_n(\xi)$ і з наших рівнянь знаходимо, що або $H_n(\xi_0) = 0$ – перший розв’язок, або $\xi_0 H_n(\xi_0) = 2n H_{n-1}(\xi_0)$ – другий розв’язок, а енергія $E_n = \hbar\omega(n + 1/2 - \xi_0^2/2)$. Тепер потрібно мати лише явні вирази для поліномів Ерміта (див. §21). Зокрема, якщо $n = 0$, то перше рівняння не має розв’язку, а друге дає $\xi_0 = 0$ з енергією основного стану гармонічного осцилятора $\hbar\omega/2$. При $n = 1$ перший розв’язок дає $\xi_0 = 0$, а енергія дорівнює $3\hbar\omega/2$; а з другого маємо $\xi_0 = \pm 1$, енергія – $\hbar\omega$. При $n = 2$ з першого розв’язку маємо $\xi_0 = \pm 1/\sqrt{2}$ і енергію $9\hbar\omega/4$, а з другого $\xi_0 = 0, \pm\sqrt{5}/2$ і відповідні власні значення енергії $5\hbar\omega/2, 5\hbar\omega/4$. Неважко продовжити цю процедуру для більших значень числа n :

$$n = 3, \quad E/\hbar\omega = (19 \pm \sqrt{57})/8, \quad 7/2, \quad 11/4;$$

$$n = 4, \quad E/\hbar\omega = (15 \pm \sqrt{6})/4, \quad 9/2, \quad (11 \pm \sqrt{22})/4.$$

Очевидно, що ці власні значення енергії не вичерпують усього її спектра, а дають лише деяку сукупність рівнів для конкретних зв’язків між параметрами гамільтоніану.

Приклад 2. Використовуючи узагальнену теорему віріала (див. Приклад 1 до §21), обчислити середні значення степенів координати для $|x\rangle$ -осцилятора. Узагальнена теорема віріалу:

$$4\langle\varphi'(E-U)\rangle + \hbar^2\langle\varphi'''\rangle/2m - 2\langle\varphi U'\rangle = 0,$$

тут E — власне значення енергії, $\varphi = \varphi(x)$. Спочатку розглянемо випадок “обрізаного” $|x\rangle$ -осцилятора, $x \geq 0$, $U = \alpha x$. Покладаючи $\varphi = x^k$, $k = 1, 2, \dots$ знаходимо:

$$\langle x \rangle = \frac{2}{3} \left(\frac{\hbar^2}{2m\alpha} \right)^{1/3} \varepsilon_n, \quad \langle x^2 \rangle = \left(\frac{\hbar^2}{2m\alpha} \right)^{2/3} \frac{8}{15} \varepsilon_n^2,$$

$$\langle x^3 \rangle = \frac{\hbar^2}{2m\alpha} \frac{16}{35} \left(\varepsilon_n^3 + \frac{15}{16} \right), \quad \langle x^4 \rangle = \left(\frac{\hbar^2}{2m\alpha} \right)^{4/3} \frac{128}{315} \varepsilon_n \left(\varepsilon_n^3 + \frac{25}{8} \right), \dots,$$

власні значення ε_n подані в таблиці до цього параграфу. Ці вирази ми отримали для непарних значень квантового числа $n = 1, 3, \dots$, оскільки мали умову $x \geq 0$.

Для “необрізаного” $|x\rangle$ -осцилятора наше рівняння з $\varphi = x^k$ для парних значень k задовольняється тривіально, а для непарних дає середні від непарних степенів $|x|$,

$$\langle |x| \rangle = \frac{2}{3} \left(\frac{\hbar^2}{2m\alpha} \right)^{1/3} \varepsilon_n, \quad \langle |x|^3 \rangle = \frac{3}{7} \frac{\hbar^2}{2m\alpha} \left[2\varepsilon_n \langle x^2 \rangle / \left(\frac{\hbar^2}{2m\alpha} \right)^{2/3} + 1 \right], \dots,$$

для визначення яких потрібно мати середні від парних степенів x . Останні знаходимо з того ж рівняння пістановкою $\varphi = |x|x^k$ з непарними степенями k (парні k задовольняють рівняння тривіально) з урахуванням того, що $|x|^l = \text{sign}(x) \cdot \text{sign}^l(x) = 2\delta(x)$, $\delta'(x) = -\delta(x)d/dx$, $x\delta(x) = 0$ (штрих означає похідну за x), $\varphi'(x) = (k+1)|x|x^{k-1}$, $\varphi''' = 4\delta(x)$ для $k = 1$, $\varphi''' = k(k-1)(k+1)|x|x^{k-3}$ для $k = 3, 5, \dots$:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{4}{5} \frac{E}{\alpha} \langle x \rangle + \frac{\hbar^2}{5m\alpha} \langle \delta(x) \rangle = \frac{8}{15} \left(\frac{\hbar^2}{2m\alpha} \right)^{2/3} \left(\varepsilon_n^2 + \frac{3}{4} \psi_n^2(0) \right),$$

$$\langle x^4 \rangle = \frac{8}{9} \left(\frac{\hbar^2}{2m\alpha} \right)^{4/3} \varepsilon_n \left(\langle |x|^3 \rangle / \frac{\hbar^2}{2m\alpha} + 1 \right), \dots,$$

тут враховано, що $\delta(x) = \delta \left(\xi \left(\hbar^2/2m\alpha \right)^{1/3} \right) = \left(\hbar^2/2m\alpha \right)^{-1/3} \delta(\xi)$, $\psi_n(0)$ — значення хвильової функції в нулі, які відмінні від нуля лише для парних квантових станів і дорівнюють 0.700555, -0.392341 , 0.322075 , -0.284825 , 0.260428 , -0.24270 відповідно для $n = 0, 2, 4, 6, 8, 10$. Для непарних станів $\psi_n(0) = 0$ шукає середні збігаються зі знайденими вище для “обрізаного” $|x\rangle$ -осцилятора із заміною x на $|x|$.

§ 25. Проходження частинки крізь потенціальний бар'єр

У класичній механіці рух частинки є неможливим, якщо різниця між її повною енергією E та потенціальною U є від'ємною величиною, — це означає, що кінетична енергія, за означенням, величина додатна, стала б від'ємною. У квантовій механіці ймовірність перебування частинки в області, де $E - U < 0$, відмінна від нуля. Це видно, зокрема, і з розв'язку задачі для гармонічного осцилятора: хвильова функція у цій області експоненціально спадає, але відмінна від нуля. Це, зрозуміло, не означає, що кінетична енергія частинки є від'ємною. Легко переконатись, що її середнє значення (а саме середнє значення є вимірюваною величиною) — величина додатна.

Розглянемо рух частинки для одновимірного випадку з потенціальною енергією $U = U(x)$, яка зображена на рис. 22.

Якщо частинка, яка рухається зліва направо, має енергію E , меншу від максимального значення $U(x)$, то у класичному випадку вона не зможе подолати цього потенціального бар'єра, а зупиниться в точці x_1 , коли $E = U(x_1)$, після чого буде рухатись у протилежному напрямку — тобто відіб'ється від бар'єра. Координату x_1 називають класичною точкою повороту. У квантовій механіці можливим є рух і в “забороненій зоні” між класичними точками повороту $x_1 \leq x \leq x_2$, тому що хвильова функція в цій області, хоча й значно зменшується, однак є відмінною від нуля, отже, і ймовірність перебування частинки у цій “забороненій зоні” відмінна від нуля. Виникає цікава задача розрахунку ймовірності проходження частинки крізь такий потенціальний бар'єр. Це інший тип задач, ніж задача на власні значення та власні функції: енергія частинки є відомою величиною, вона нам задана, необхідно знайти лише хвильову функцію.

Припустимо, зліва на бар'єр налітає частинка із заданою густиною потоку ймовірності j_0 . Нехай частина j_1 цього потоку описує рух після відбивання частинки від бар'єра, а j_2 — це потік справа від бар'єра, тобто в області $x > x_2$. Очевидно, згідно з законом збереження потоку,

$$j_0 = j_1 + j_2.$$

Уведемо експериментально вимірювані величини: відношення

$$D = j_2/j_0,$$

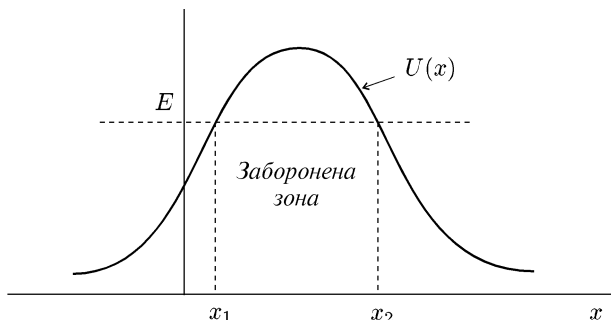


Рис. 22. Потенціальний бар'єр.

яке будемо називати коефіцієнтом проходження крізь бар'єр або коефіцієнтом прозорості бар'єра, та величину

$$R = j_1/j_0$$

— коефіцієнт відбивання від бар'єра. Очевидно, що

$$D + R = 1.$$

Нагадаємо також, що густина потоку ймовірності розраховується за загальним виразом

$$j = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^*(x) \frac{d\psi(x)}{dx} - \psi(x) \frac{d\psi^*(x)}{dx} \right).$$

Для розрахунку величини D та R необхідно знайти хвильову функцію частинки зліва від бар'єра $x < x_1$, справа від нього $x > x_2$ та всередині бар'єра $x_1 \leq x \leq x_2$ з урахуванням неперервності хвильової функції та її першої похідної (поток) в класичних точках повороту x_1 та x_2 .

Спростимо нашу задачу і візьмемо як модель прямокутний бар'єр (див. рис. 23), коли потенціальна енергія

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ U = \text{const}, & 0 \leq x \leq a, \\ 0, & x > a. \end{cases}$$

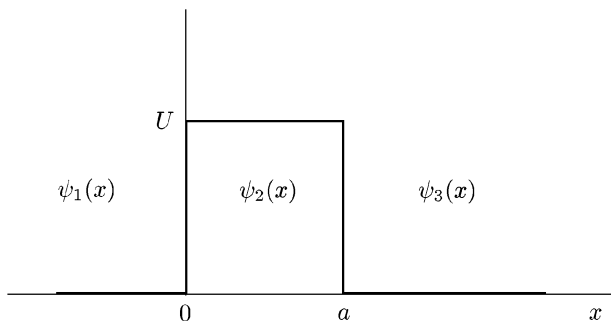


Рис. 23. Елементарний прямокутний бар'єр.

У першій області $x < 0$ для хвильової функції $\psi_1 = \psi_1(x)$ маємо рівняння Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_1}{dx^2} = E\psi_1,$$

$$\psi_1(x) = A_1 e^{ik_0 x} + A_2 e^{-ik_0 x},$$

а хвильове число

$$k_0 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}.$$

Коефіцієнт A_1 — амплітуда падаючої на бар'єр хвилі, A_2 — амплітуда хвилі відбитої від бар'єру. У другій області $0 \leq x \leq a$ хвильову функцію $\psi_2 = \psi_2(x)$ визначаємо з рівняння

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2}{dx^2} + U\psi_2 = E\psi_2$$

і

$$\psi_2(x) = B_1 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx},$$

де хвильове число

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - U)}.$$

Нарешті, у третій області для $\psi_3 = \psi_3(x)$ отримуємо:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_3}{dx^2} = E\psi_3,$$

$$\psi_3(x) = C_1 e^{ik_0x} + C_2 e^{-ik_0x}.$$

Коефіцієнт C_1 має зміст амплітуди хвилі, що пройшла за бар'єр. Оскільки відбитої хвилі, яка б рухалась у напрямку початку координат, у цій області немає, то коефіцієнт $C_2 = 0$.

Тепер знаходимо потоки у відповідних областях:

$$j_0 = |A_1|^2 \frac{\hbar k_0}{m},$$

$$j_1 = |A_2|^2 \frac{\hbar k_0}{m},$$

$$j_2 = |C_1|^2 \frac{\hbar k_0}{m}.$$

Коефіцієнти прозорості та відбивання

$$D = \left| \frac{C_1}{A_1} \right|^2, \quad R = \left| \frac{A_2}{A_1} \right|^2.$$

Урахуємо тепер умови неперервності хвильової функції та її першої похідної в точках $x = 0$ та $x = a$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_1(0) = \psi_2(0), \\ \psi_1'(0) = \psi_2'(0), \\ \psi_2(a) = \psi_3(a), \\ \psi_2'(a) = \psi_3'(a). \end{array} \right.$$

Використовуючи явний вигляд хвильових функцій, знаходимо рівняння для коефіцієнтів A_2 , B_1 , B_2 та C_1 (коефіцієнт A_1 задається падаючим потоком j_0):

$$\begin{cases} A_1 + A_2 = B_1 + B_2, \\ k_0(A_1 - A_2) = k(B_1 - B_2), \\ B_1 e^{ika} + B_2 e^{-ika} = C_1 e^{ik_0 a}, \\ k(B_1 e^{ika} - B_2 e^{-ika}) = k_0 C_1 e^{ik_0 a}. \end{cases}$$

Розглянемо спочатку випадок $E > U$, коли величина k є дійсною. Поділимо всі рівняння на A_1 , позначаючи

$$\frac{A_2}{A_1} = A, \quad \frac{B_1}{A_1} = B, \quad \frac{B_2}{A_1} = B', \quad \frac{C_1}{A_1} = C.$$

Так що

$$D = |C|^2, \quad R = |A|^2.$$

Тепер система рівнянь набирає вигляду

$$\begin{cases} 1 + A = B + B', \\ \frac{k_0}{k}(1 - A) = B - B', \\ B e^{ika} + B' e^{-ika} = C e^{ik_0 a}, \\ \frac{k}{k_0}(B e^{ika} - B' e^{-ika}) = C e^{ik_0 a}. \end{cases}$$

Додамо третє і четверте рівняння цієї системи, попередньо помноживши останнє на k_0/k ,

$$2B e^{ika} = C \left(1 + \frac{k_0}{k}\right) e^{ik_0 a}$$

та візьмемо їхню різницю

$$2B' e^{-ika} = C \left(1 - \frac{k_0}{k}\right) e^{ik_0 a}.$$

Отже, отримаємо

$$B = \frac{C}{2} e^{-ika} \left(1 + \frac{k_0}{k} \right) e^{ik_0 a},$$

$$B' = \frac{C}{2} e^{ika} \left(1 - \frac{k_0}{k} \right) e^{ik_0 a}.$$

Підставимо ці вирази у два перших рівняння, попередньо помноживши друге на k/k_0 , знайдемо рівняння для відносних амплітуд A та C :

$$1 + A = \frac{C}{2} e^{ik_0 a} \left\{ e^{-ika} \left(1 + \frac{k_0}{k} \right) + e^{ika} \left(1 - \frac{k_0}{k} \right) \right\},$$

$$1 - A = \frac{C}{2} e^{ik_0 a} \frac{k}{k_0} \left\{ e^{-ika} \left(1 + \frac{k_0}{k} \right) - e^{ika} \left(1 - \frac{k_0}{k} \right) \right\}.$$

Додамо ці вирази і знайдемо

$$\begin{aligned} 2 &= \frac{C}{2} e^{ik_0 a} \left\{ e^{-ika} \left(1 + \frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0} + 1 \right) \right. \\ &\quad \left. + e^{ika} \left(1 - \frac{k_0}{k} - \frac{k}{k_0} + 1 \right) \right\}. \end{aligned}$$

Вираз у фігурних дужках

$$\begin{aligned} &\left(e^{-ika} + e^{ika} \right) + \frac{k_0}{k} \left(e^{-ika} - e^{ika} \right) + \frac{k}{k_0} \left(e^{-ika} - e^{ika} \right) \\ &+ \left(e^{-ika} + e^{ika} \right) = 2 \cos ka + \frac{k_0}{k} (-2i) \sin ka \\ &+ \frac{k}{k_0} (-2i) \sin ka + 2 \cos ka = 4 \cos ka - 2i \left(\frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0} \right) \sin ka. \end{aligned}$$

Тепер відносна амплітуда хвилі, що пройшла за бар'єр

$$C = \frac{e^{-ik_0 a}}{\cos ka - \frac{i}{2} \left(\frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0} \right) \sin ka}.$$

Якщо тепер взяти різницю наших рівнянь для коефіцієнтів A та C , то знайдемо, що

$$2A = \frac{C}{2} e^{ik_0 a} \left[e^{-ika} \left(\frac{k_0}{k} - \frac{k}{k_0} \right) + e^{ika} \left(\frac{k}{k_0} - \frac{k_0}{k} \right) \right]$$

або

$$A = i \frac{C}{2} e^{ik_0 a} \left(\frac{k}{k_0} - \frac{k_0}{k} \right) \sin ka = \frac{C}{2} e^{i(k_0 a + \pi/2)} \left(\frac{k}{k_0} - \frac{k_0}{k} \right) \sin ka,$$

і нарешті, маємо відносну амплітуду хвилі, що відбилась від бар'єру:

$$A = e^{i\pi/2} \frac{\frac{k}{k_0} - \frac{k_0}{k}}{2 \operatorname{ctg} ka - i \left(\frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0} \right)}.$$

Отже, коефіцієнт прозорості

$$\begin{aligned} D &= |C|^2 = \frac{1}{\cos^2 ka + \frac{1}{4} \left(\frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0} \right)^2 \sin^2 ka} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left[\left(\frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0} \right)^2 - 4 \right] \sin^2 ka}. \end{aligned}$$

Або

$$D = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k}{k_0} - \frac{k_0}{k} \right)^2 \sin^2 ka}.$$

Урахуємо тепер явний вигляд величин k та k_0 і остаточно для $E \geq U$

$$D = \frac{1}{1 + \frac{U^2}{4E(E-U)} \sin^2 ka}.$$

Для коефіцієнта відбивання $R = 1 - D$ знаходимо

$$R = \frac{(1 - k_0^2/k^2)^2 \sin^2 ka}{4k_0^2/k^2 + (1 - k_0^2/k^2)^2 \sin^2 ka}.$$

Ці результати легко перенести на випадок $E < U$, зробивши аналітичне продовження. Маємо

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - U)} = i\kappa,$$

де

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U - E)},$$

— дійсна величина. Це дає

$$D = \frac{1}{1 + (\kappa/k_0 + k_0/\kappa)^2 \left(\frac{\text{sh}\kappa a}{2}\right)^2},$$

або

$$D = \frac{1}{1 + \frac{U^2}{4E(U-E)} \text{sh}^2 \kappa a}.$$

У випадку, коли енергія частинки, що налітає на бар'єр, дорівнює його висоті, коефіцієнт прозорості

$$D = \frac{1}{1 + \frac{U}{4} \frac{\hbar^2}{2ma^2}}.$$

Якщо ж енергія $E \rightarrow 0$, $\kappa = \sqrt{\frac{2mU}{\hbar^2}}$, то коефіцієнт прозорості також прямує до нуля:

$$D = \frac{4E}{U \text{sh}^2 \sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}} U}.$$

З виразу для коефіцієнта прозорості при $E \geq U$ випливає, що

$$D \rightarrow 1, \quad E \rightarrow \infty.$$

З цього ж виразу видно також, що при $ka = n\pi$, $n = 1, 2, \dots$ величина $D = 1$. Стани з такими значеннями енергії частинки називають резонансними станами:

$$k^2 = n^2 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2,$$

$$\frac{2m}{\hbar^2}(E - U) = n^2 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$$

або

$$E_n = U + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 n^2.$$

Отже, якщо частинка має резонансне значення енергії, то коефіцієнт прозорості бар'єра точно дорівнює одиниці. У цьому випадку на ширині бар'єра вкладається ціле число півдовжин хвилі де Бройля: $ka = n\pi$, $k = 2\pi/\lambda$, $a = n\lambda/2$. Цікаво, що ці значення енергії збігаються (враховуючи зсув на сталу U) з енергетичними рівнями частинки, що рухається в прямокутній потенціальній ямі з безмежно високими стінками. На рис. 24 зображено графік залежності коефіцієнта прозорості від енергії.

Обговоримо питання зміни фази хвильової функції при відбиванні та при проходженні частинки крізь бар'єр. З виразу для коефіцієнта A , наведеного вище, для $E < U$ маємо:

$$A = e^{i\pi} \frac{\frac{\varkappa}{k_0} + \frac{k_0}{\varkappa}}{\frac{\varkappa}{k_0} - \frac{k_0}{\varkappa} - 2i \operatorname{cth} \varkappa a}.$$

Як бачимо, для непрозорого бар'єра, $\varkappa \rightarrow \infty$, амплітуда відбитої хвилі набуває стосовно падаючої додаткової фази величиною π :

$$A = e^{i\pi}, \quad \varkappa \rightarrow \infty.$$

Відношення амплітуд C/A для $E < U$ є таким:

$$\frac{C}{A} = -\frac{2e^{-i(k_0 a + \pi/2)}}{(\varkappa/k_0 + k_0/\varkappa) \operatorname{sh} \varkappa a} = \frac{2e^{i(\pi/2 - k_0 a)}}{(\varkappa/k_0 + k_0/\varkappa) \operatorname{sh} \varkappa a}.$$

Як бачимо, хвиля, що пройшла, набуває стосовно відбитої хвилі додаткової фази $(\pi/2 - k_0 a)$, яку можна регулювати шириною бар'єра і енергією частинки. Для тонкого бар'єра, $a \rightarrow 0$, ця додаткова фаза дорівнює $\pi/2$. Причому, коли $a \rightarrow 0$, то $\varkappa a = \operatorname{const}$. Тобто ширина бар'єра зменшується, але одночасно збільшується його висота (δ -подібний бар'єр).

Цікавим для прикладних задач є напівпрозорий бар'єр, коли $|C| = |A| = 1/\sqrt{2}$, який очевидно маємо за умови, що

$$\left(\frac{\varkappa}{k_0} + \frac{k_0}{\varkappa}\right) \operatorname{sh} \varkappa a = 2$$

або

$$U \operatorname{sh} \varkappa a = 2\sqrt{E(U - E)}.$$

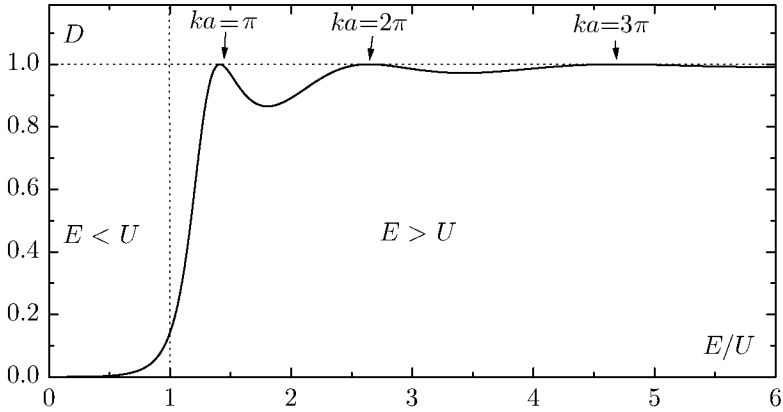


Рис. 24. Залежність коефіцієнта прозорості від енергії для прямокутного бар'єра при $ma^2U/\hbar^2 = 12$.

Розглянемо тепер випадок бар'єра значної ширини та висоти, коли $\kappa a \gtrsim 1$, $\text{sh } \kappa a \sim e^{\kappa a}/2$.

У результаті

$$D = D_0 e^{-2\kappa a},$$

де величина

$$D_0 = \frac{16 \frac{\kappa^2}{k_0^2}}{\left(1 + \frac{\kappa^2}{k_0^2}\right)^2},$$

причому $D_0 \sim 1$, так що

$$D \simeq e^{-2\kappa a} = \exp\left(-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)}\right).$$

На підставі цих формул розглянемо тепер потенціальний бар'єр довільної форми $U(x)$, який розіб'ємо на сукупність прямокутних потенціальних бар'єрів (див. рис. 25).

Зліва від точки повороту x_1 і справа від точки повороту x_2 коефіцієнт прозорості близький до одиниці, оскільки енергія частинки, що налітає, є більшою за потенціальну енергію. Це дає змогу

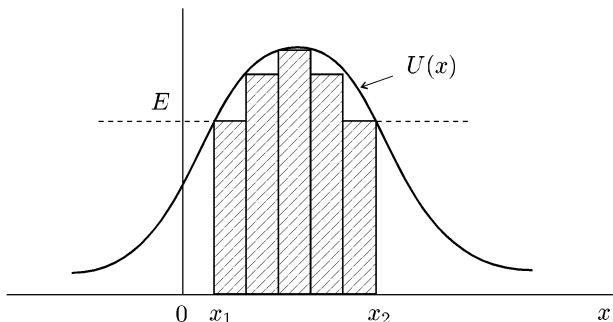


Рис. 25. Розбиття бар'єра на елементарні прямокутні бар'єри.

зробити оцінку коефіцієнта прозорості, якщо прийняти, що коефіцієнт прозорості крізь i -тий прямокутний бар'єр шириною Δx_i

$$D_i \simeq \exp \left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U(x_i) - E)} \Delta x_i \right).$$

Повний коефіцієнт прозорості D дорівнює добуткові парціальних коефіцієнтів прозорості

$$D = \prod_i D_i = D_0 \exp \left(-\frac{2}{\hbar} \sum_i \sqrt{2m(U(x_i) - E)} \Delta x_i \right).$$

Для достатньо плавної функції $U(x)$ та достатньо вузьких парціальних прямокутних бар'єрів суму Дарбу в показнику експоненти оцінюємо інтегралом і в результаті

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right),$$

де точки повороту x_1 , x_2 визначаємо з рівнянь

$$U(x_1) = E, \quad U(x_2) = E.$$

Передекспонентний множник D_0 має слабку залежність від енергії E , і в наведеній оцінці коефіцієнта прозорості його можна вважати величиною сталою. Задачі, що розглядаються на основі такого підходу: α -розпад, холодна емісія електронів з металу під

дією зовнішнього електричного поля, явище перезарядження йонів у плазмі, хімічні реакції, дисоціація молекул і т. д.

§ 26. Холодна емісія електронів з металу

Явище виривання електронів з металу сильним електричним полем називають холодною емісією на відміну від термоелектронної емісії, коли залежність сили струму від різниці потенціалів між анодом і катодом у вакуумному діоді визначається “законом $3/2$ ”.

Розгляньмо просту модель вільних електронів, коли потенціальна енергія електрона в металі є постійною й меншою за її значення поза металом на величину роботи виходу U_0 . Електрон у металі має перед собою потенціальний бар’єр висотою U_0 , але безмежної ширини, і тому коефіцієнт прозорості $D = 0$. Іншу ситуацію маємо, коли прикладаємо постійне електричне поле напруженості \mathcal{E} в напрямку до поверхні металу. До потенціальної енергії додається величина $\Delta U = q\mathcal{E}x$, де заряд електрона $q = -|e|$, x — координата, що відраховується від поверхні металу. Сила $\mathbf{F} = q\mathcal{E}$, що діє на електрон, за величиною дорівнює $-dU/dx = -q\mathcal{E} = |e|\mathcal{E}$, вектор \mathcal{E} має напрямок, протилежний до напрямку осі x , а повна потенціальна енергія

$$U(x) = U_0 - |e|\mathcal{E}x.$$

У результаті утворюється потенціальний бар’єр, ширина якого є скінченною і тим меншою, чим більша напруженість поля (див. рис. 26).

Отже, коефіцієнт прозорості, що визначає силу струму холодної емісії,

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{U - E} dx\right),$$

де точки повороту

$$x_1 = 0, \quad x_2 = \frac{U_0 - E}{|e|\mathcal{E}}.$$

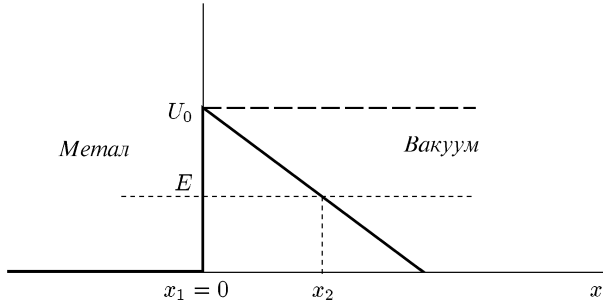


Рис. 26. Потенціальний бар'єр для електрона в металі: штрихова лінія — без поля, суцільна — з полем.

Інтеграл

$$\begin{aligned} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{U - E} dx &= \int_0^{\frac{U_0 - E}{|e|\mathcal{E}}} (U_0 - |e|\mathcal{E}x - E)^{1/2} dx \\ &= -\frac{2}{3|e|\mathcal{E}} (U_0 - |e|\mathcal{E}x - E)^{3/2} \Big|_0^{\frac{U_0 - E}{|e|\mathcal{E}}} = \frac{2}{3|e|\mathcal{E}} (U_0 - E)^{3/2}. \end{aligned}$$

Тепер для коефіцієнта прозорості маємо:

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{2}{3|e|\mathcal{E}} (U_0 - E)^{3/2} \right).$$

Якщо ввести постійну величину

$$\mathcal{E}_0 = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{|e|\hbar} (U_0 - E)^{3/2},$$

що залежить лише від фундаментальних констант та сорту металу, то сила струму холодної емісії, яка є пропорційною до величини D ,

$$j = j_0 e^{-\mathcal{E}_0/\mathcal{E}}.$$

Таку залежність і спостерігаємо на досліді. Строга теорія повинна враховувати як потенціал зображення електрона, що має притягувальний характер, так і розподіл електронів за енергіями відповідно до статистики Фермі-Дірака.

§ 27. Теорія Гамова α -розпаду важких ядер

Прикладом явища проходження частинки крізь потенціальний бар'єр є α -розпад важких ядер. Добре відомо, що важкі ядра нестійкі щодо α -розпаду. Причому ймовірність розпаду, як показує дослід, сильно залежить від енергії α -частинок, що вилітають з ядра.

Теорію цього явища запропонував Г. Гамов у 1928 році⁶. Незалежно в цьому ж році теоретичне пояснення α -розпаду дали Е. Кондон і Р. Гюрні. Припускається, що в ядрі вже існує як ціле α -частинка, потенціальна енергія якої зображена на рис. 27.

Отже, на малих відстанях r маємо потенціал ядерних сил, який різко спадає на відстанях, більших за розмір ядра r_0 , а на великих відстанях — це кулонівська взаємодія α -частинки (із зарядом $2|e|$) із залишком ядра, заряд якого $Z^* = Z - 2$ (Z — заряд ядра, що розпадається). Для прикладу, на рис. 27а зображено потенціальний бар'єр (суцільна крива), який є сумою енергій кулонівського відштовхування та притягання в полі потенціалу Юкави, зумовленого обміном π -мезонами масою m_π :

$$U = \frac{2Z^* e^2}{r} - \frac{g^2}{r} e^{-r/\Lambda},$$

де $\Lambda = \hbar/m_\pi c$, g — константа зв'язку сильної взаємодії.

Для розрахунків розглянемо спрощену модель. При $r < r_0$ явний вигляд потенціальної енергії в нашій задачі є несуттєвим, будемо вважати її сталою величиною U_0 . Отже, потенціальна енер-

⁶Автор піонерської роботи з теорії радіоактивного розпаду, Георгій Антонович Гамов народився в 1904 році в Одесі, помер у 1968 році в Баулдері (Колорадо, США). По материнській лінії походив він з української священницької родини Лебединців. Його дід, Митрополит Арсеній Лебединцев, був настоятелем Одеського Собору і правлячим ієрархом православної церкви Новоросії. Георгій Гамов, в особистому житті людина трагічної долі, був учнем, що мав майже надприродні здібності генерувати несподівані самородкові ідеї з простим їх тлумаченням. Він є автором "гарячого первинного вибуху" (hot Big Bang) — теорії еволюції Всесвіту (1948 р.), з передбаченням існування залишкового реліктового випромінювання, яке експериментально виявили в 1965 році Р. В. Вільсон та А. А. Пензіас. А після відкриття структури молекули ДНК, яке зробили Д. Ватсон і Ф. Крік у 1954 році, Гамов перший висунув теорію, що ця структура містить у собі генетичний триплетний код із чотирьох символів, через який і відбувається відтворення живого. Багато цікавого читач може дізнатись з його книжки "Моя мировая линия: неформальная автобиография". М.: Наука, 1994.

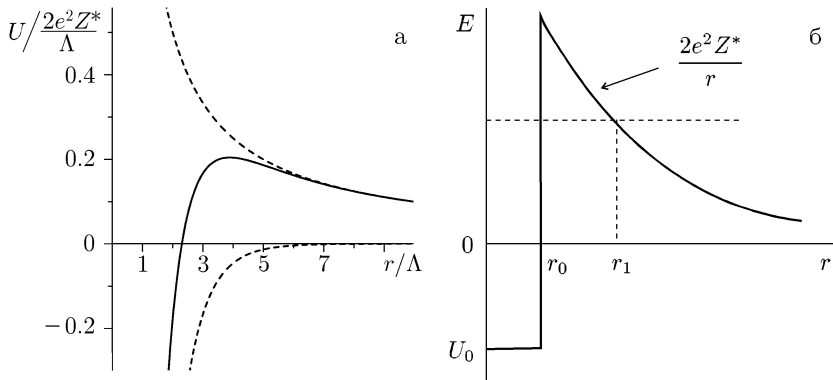


Рис. 27. Потенціальний бар'єр для α -частинки в теорії розпаду важких ядер: а — верхня штрихова лінія — кулонівське відштовхування, нижня — ядерне притягання, суцільна крива — їхня сума, параметр $g^2/2e^2Z^* = 10$; б — модель.

гія (див. рис. 27б)

$$U = \begin{cases} U_0, & r \leq r_0, \\ 2e^2Z^*/r, & r > r_0 \end{cases}$$

і коефіцієнт прозорості такого потенціального бар'єра

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{2m \left(\frac{2e^2Z^*}{r} - E \right)} dr \right],$$

де E — енергія α -частинки, що покидає ядро, а класичну точку повороту r_1 визначаємо з рівняння $2e^2Z^*/r_1 = E$.

Використання цієї формули для коефіцієнта прозорості бар'єра в тривимірному випадку вимагає пояснення. По-перше, ми розглядаємо лише радіальний рух, для якого рівняння Шредингера формально зводиться до одновимірного, як буде показано пізніше. По-друге, приймаємо, що орбітальний момент кількості руху α -частинки дорівнює нулеві.

Уведемо нову змінну інтегрування x таку, що $r = r_1 x^2$. Тепер

$$\ln \frac{D}{D_0} = -\frac{4r_1}{\hbar} \sqrt{2mE} \int_{\sqrt{r_0/r_1}}^1 \sqrt{1-x^2} dx$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{4r_1}{\hbar} \sqrt{2mE} \left\{ \frac{x}{2} \sqrt{1-x^2} + \frac{1}{2} \arcsin x \right\} \Big|_{\sqrt{r_0/r_1}}^1 \\
&= -\frac{4r_1}{\hbar} \sqrt{2mE} \left\{ \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{r_0}{r_1} \left(1 - \frac{r_0}{r_1}\right)} - \frac{1}{2} \arcsin \sqrt{\frac{r_0}{r_1}} \right\}.
\end{aligned}$$

Цілком природно, що $r_1 \gg r_0$, тому, зберігаючи перші члени розкладу за малою величиною r_0/r_1 , маємо

$$\ln \frac{D}{D_0} = -4r_1 \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \left(\frac{\pi}{4} - \sqrt{\frac{r_0}{r_1}} \right) = -4\pi Z^* \frac{e^2}{\hbar v} + 8\sqrt{Z^* \frac{r_0}{a}},$$

де швидкість α -частинки, що вилітає з ядра, $v = \sqrt{2E/m}$, а величина $a = \hbar^2/me^2$, нагадаємо, що тут m — маса α -частинки.

Ще в 1911 році Г. Гайгер та Дж. Неттол встановили емпіричну формулу для сталої λ , що визначає залежність кількості атомів N , які не розпалися, від часу в законі

$$N = N_0 e^{-\lambda t}.$$

Величина λ пропорційна до коефіцієнта прозорості D : $\lambda = v_0/2r_0 D$, де швидкість α -частинки всередині ядра $v_0 \simeq \hbar/mr_0$. Таким чином, ми отримали, що

$$\ln \left(\lambda / \frac{\hbar D_0}{2mr_0^2} \right) = -4\pi Z^* \frac{e^2}{\hbar v} + 8\sqrt{Z^* \frac{r_0}{a}}.$$

Якісно таку залежність величини λ від швидкості v частинки, що вилітає з ядра, і спостерігали Г. Гайгер та Дж. Неттол. Хоча їхній закон дає лінійну залежність $\ln \lambda$ не від $1/v$, а від $\ln v$, але внаслідок того, що швидкості v змінюються в дуже вузькій ділянці (малими є і відносні зміни Z та r_0 для радіоактивних елементів), то ця відмінність якісної емпіричної залежності від точного закону є незначною. Насамкінець зауважимо, що хоча спостережувані зміни швидкостей частинок v є незначними, однак велике значення коефіцієнта біля $1/v$ у цій формулі дає дуже широкий розкид значень констант розпаду λ .

ГЛАВА V

ЗВ'ЯЗОК КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ З КЛАСИЧНОЮ

§ 28. Перехід від квантових рівнянь руху до класичних

Аналогом класичних рівнянь Гамільтона у квантовій механіці є операторні рівняння, які творять зміст теореми Еренфеста:

$$\hat{x} = \frac{\hat{p}}{m},$$
$$\dot{\hat{p}} = -\frac{\partial U}{\partial x}.$$

Розглядаємо для простоти одновимірний рух частинки масою m у полі з потенціальною енергією $U = U(x)$. Установимо, які дії і наближення необхідно зробити для переходу до класичних рівнянь Гамільтона

$$\dot{x} = \frac{p}{m},$$
$$\dot{p} = -\frac{\partial U}{\partial x}$$

або рівняння Ньютона

$$m\ddot{x} = -\frac{\partial U}{\partial x}.$$

Зрозуміло, що у квантових рівняннях потрібно перейти від операторів \hat{x} , \hat{p} до середніх значень $\langle x \rangle$, $\langle p \rangle$, визначених на деякій хвильовій функції $\psi(x, t)$. Розглянемо хвильову функцію $\psi(x, t)$, яка зосереджена в достатньо малій ділянці Δx так, щоб можна було говорити про локалізацію частинки. Тобто $\psi(x, t)$ є хвильовим

пакетом. Зокрема, це може бути мінімізуючий хвильовий пакет, який ми досліджували раніше:

$$\psi(x, t) = (2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle)^{-1/4} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \langle p \rangle x - \frac{(\Delta x)^2}{4\langle(\Delta x)^2\rangle} \right],$$

$$\Delta x = x - \langle x \rangle.$$

Якби $\langle x \rangle$ змінювалось за законами класичної механіки, а розміри хвильового пакета з часом не змінювались, то рух хвильового пакета $|\psi(x, t)|^2$ можна було б трактувати як рух матеріальної точки, що підкоряється законам класичної механіки. Однак ні перше, ні друге не відбувається: хвильовий пакет із часом розпливається, а рух його центра “ваги” не задовольняє рівняння Ньютона. Розглянемо ці проблеми докладніше.

Спочатку дослідимо на простому прикладі розпливання хвильових пакетів із часом. Нехай заданий хвильовий пакет у початковий момент часу $t = 0$:

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{(2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle_0)^{1/4}} \exp \left[-x^2/4\langle(\Delta x)^2\rangle_0 \right],$$

$$\langle(\Delta x)^2\rangle_0 = \langle(\Delta x)^2\rangle \Big|_{t=0}.$$

Для спрощення викладок уважаємо, що $\langle p \rangle = 0$, $\langle x \rangle = 0$. Припустимо, що з часом форма пакета не змінюється, тобто хвильова функція зберігає характер гауссового розподілу, і тому покладаємо

$$\psi(x, t) = e^{-ax^2 - b},$$

де невідомі величини $a = a(t)$, $b = b(t)$ задовольняють початкові умови:

$$a_0 = a(0) = 1/4\langle(\Delta x)^2\rangle_0,$$

$$b_0 = b(0), \quad e^{-b_0} = 1 / (2\pi\langle(\Delta x)^2\rangle_0)^{1/4}.$$

Хвильова функція $\psi(x, t)$ повинна задовольняти рівняння Шредингера. Розглянемо рівняння для вільної частинки:

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

Підставляючи прийнятий вигляд функції $\psi(x, t)$, отримуємо

$$-i\hbar\dot{a}x^2 - i\hbar\dot{b} = -\frac{\hbar^2}{2m} [(2ax)^2 - 2a].$$

Прирівнюючи зліва і справа коефіцієнти при однакових степенях x , маємо:

$$\begin{cases} \dot{a} = \frac{2\hbar}{mi}a^2, \\ \dot{b} = \frac{i\hbar}{m}a, \end{cases}$$

причому при $t = 0$ $a = a_0$, $b = b_0$. Інтегруємо перше рівняння:

$$-\frac{1}{a} = \frac{2\hbar}{mi}t + \text{const}, \quad t = 0, \quad \text{const} = -\frac{1}{a_0}.$$

Отже,

$$a = \frac{a_0}{1 + \frac{2i\hbar}{m}a_0t} = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{2\hbar a_0t}{m}\right)^2} \left(1 - \frac{2i\hbar}{m}a_0t\right).$$

Інтегруємо друге рівняння:

$$\begin{aligned} b &= \int \frac{a_0 \frac{i\hbar}{m} dt}{1 + \frac{2i\hbar}{m}a_0t} + \text{const} = \frac{1}{2} \ln \left[1 + \frac{2i\hbar}{m}a_0t \right] + b_0 \\ &= \frac{1}{4} \ln \left[1 + \left(\frac{2\hbar}{m}a_0t \right)^2 \right] + \frac{i}{2} \varphi + b_0, \\ \text{tg } \varphi &= \frac{2\hbar}{m}a_0t. \end{aligned}$$

Тепер для хвильової функції отримаємо:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{1}{(2\pi \langle (\Delta x)^2 \rangle_0)^{1/4}} \\ &\times \exp \left\{ -\frac{1}{4} \ln \left[1 + \left(\frac{2\hbar}{m}a_0t \right)^2 \right] - \frac{a_0x^2}{1 + \left(\frac{2\hbar a_0t}{m} \right)^2} + i\alpha \right\}, \end{aligned}$$

де

$$\alpha = \frac{a_0^2 \frac{2\hbar}{m} t x^2}{1 + \left(\frac{2\hbar a_0}{m} t\right)^2} - \varphi/2$$

— фаза, яку можна не враховувати, оскільки хвильову функцію визначаємо з точністю до довільної фази. Отже, остаточно хвильову функцію можна зобразити у вигляді хвильового пакета

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

розміри якого визначаються середньоквадратичним відхиленням

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (\Delta x)^2 \rangle_0 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2 \langle (\Delta x)^2 \rangle_0}.$$

Такий хвильовий пакет ми сконструювали раніше (див. §3) при першому знайомстві з принципом суперпозиції. Тепер ми одержали його з точного рівняння Шредингера. Як видно з цього виразу, хвильовий пакет розпливається з часом. Для того, щоб це розпливання було малим, необхідно, щоб $\langle (\Delta x)^2 \rangle_0$ було достатньо великим, а це означає, що початкові розміри пакета також повинні бути значними. Ураховуючи, крім того, що в законі розпливання пакета маса тіла є в знаменнику, бачимо, що для тіл макроскопічних розмірів розпливання є надзвичайно малим. Для мікрочастинок це розпливання є, навпаки, дуже великим. Наприклад, якщо початкові лінійні розміри пакета $\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle_0} \sim 1 \text{ \AA}$, то для електрона через одну секунду, $t = 1 \text{ сек}$, величина $\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle} \sim 10^3 \text{ км}$ (!) (про це вже також була мова).

Після цих вступних зауважень переходимо до встановлення зв'язку між квантовими рівняннями руху й класичними. Для цього усереднимо квантові рівняння руху частинки за станом, який описується хвильовим пакетом:

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m},$$
$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = - \left\langle \frac{\partial U(x)}{\partial x} \right\rangle.$$

Якщо б у правій частині другого рівняння замість величини $\langle \partial U(x) / \partial x \rangle$ стояла величина $\partial U(\langle x \rangle) / \partial \langle x \rangle$, то ми мали б звичайні класичні рівняння руху. Однак рівності між цими величинами

немає. Щоб з'ясувати умови, при яких така рівність виконується, розкладемо функцію $U(x)$ у ряд біля точки $\langle x \rangle$,

$$U(x) = U(\langle x \rangle) + U'(\langle x \rangle)\Delta x + \frac{1}{2!}U''(\langle x \rangle)(\Delta x)^2 + \frac{1}{3!}U'''(\langle x \rangle)(\Delta x)^3 + \dots,$$

де $\Delta x = x - \langle x \rangle$, а штрихи означають похідні за $\langle x \rangle$. Підставимо цей вираз у друге усереднене квантове рівняння руху і з урахуванням того, що $\langle \Delta x \rangle = 0$, знаходимо

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = -U'(\langle x \rangle) - \frac{U'''(\langle x \rangle)}{2}\langle (\Delta x)^2 \rangle + \dots.$$

Якщо залишити в правій частині рівняння лише перший доданок, то ми отримаємо класичне рівняння Ньютона. Отже, решта доданків — це квантові поправки, які є малими за умови, що

$$\frac{1}{2}|U'''(\langle x \rangle)|\langle (\Delta x)^2 \rangle \ll |U'(\langle x \rangle)|.$$

Ця умова переходу від квантових рівнянь руху до класичних, або, як її ще називають — умова квазікласичності, виконуватиметься, якщо поле $U = U(x)$ плавно змінюється з координатою x , а величина $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ є достатньо малою. Якщо перша умова може бути виконана вибором функції $U(x)$, то друга, узагалі кажучи, через деякий час t буде порушена внаслідок розпливання пакета. Запобігти цьому розпливанню можна лише великими значеннями імпульсу частинки. Дійсно, зі співвідношення невизначеностей Гайзенберга $\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta p})^2 \rangle \geq \hbar^2/4$ випливає, що для виконання другої умови необхідні великі значення $\langle (\widehat{\Delta p})^2 \rangle$, а отже, і самого імпульсу p , оскільки тоді чисто квантовомеханічний доданок $\langle (\widehat{\Delta p})^2 \rangle/2m$ в кінетичній енергії частинки $\langle \widehat{p}^2 \rangle/2m$ буде малим у порівнянні з її класичною енергією $p^2/2m$. Зрозуміло, що при $p = \sqrt{2m(E - U(x))} = 0$, тобто в класичних точках повороту, умова квазікласичності “не працює”.

§ 29. Хвильова функція у квазікласичному наближенні. Метод Вентцеля–Крамерса–Бріллоена

Поставимо тепер питання: як виглядає хвильова функція частинки при переході до класичного опису її властивостей? Для цього потрібно знайти наближений розв'язок рівняння Шредингера при $\hbar \rightarrow 0$. Використаємо метод, який одночасно розвинули в 1926 році Г. Вентцель, Г. А. Крамерс та Л. Бріллоен і який відомий тепер як метод ВКБ. Хоча слід зазначити, що математичні прийоми цього методу ще в 1912 році наводив лорд Дж. Релей для розв'язку задач поширення хвиль, а перші спроби застосувати їх до задач квантової фізики належать Г. Джеффрісові (1923 р.).

Нехай частинка масою m рухається в одновимірному просторі в полі з потенціальною енергією $U = U(x)$. Уважаємо, що потенціальна енергія не залежить від часу і нас цікавить розв'язок стаціонарного рівняння Шредингера для хвильової функції $\psi(x)$, яку ми зобразимо у вигляді

$$\psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}\sigma(x)}.$$

Підстановка цього виразу в рівняння Шредингера

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

дає таке рівняння для невідомої функції $\sigma = \sigma(x)$:

$$\frac{\sigma'^2}{2m} + \frac{\hbar}{2mi}\sigma'' = E - U.$$

Тут штрихами ми позначили похідні за координатою:

$$\frac{d\sigma(x)}{dx} = \sigma', \quad \frac{d^2\sigma(x)}{dx^2} = \sigma''.$$

Якщо в цьому рівнянні формально покласти $\hbar = 0$, то приходимо до рівняння Гамільтона–Якобі в класичній механіці для функції дії σ , причому $\sigma' = p$ — це імпульс частинки. Цим ми встановлюємо зв'язок між квантовим описом фізичної системи мовою амплітуди ймовірності та її класичном описом мовою функції дії. Зауважимо, що величина $\sigma = \sigma(x)$ є так званою вкороченою дією. Повна дія $S = S(x, t)$ залежить як від координати x , так і від часу t . У випадку, коли енергія зберігається, тобто для стаціонарних станів, повна дія $S(x, t) = -Et + \sigma(x)$.

Перейдемо до наближеного розв'язку рівняння для σ . Припустимо, що величина σ є аналітичною функцією сталої Планка \hbar , і розкладемо її в ряд за цим “малим параметром”:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \sigma_2 + \dots .$$

Тут σ_0 — це класична дія, а $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ — квантові поправки. Саме ці квантові поправки і цікавлять нас. Рівняння для них отримуємо з рівнянь для σ шляхом прирівнювання в ньому коефіцієнтів зліва і справа при однакових степенях незалежної “змінної” \hbar/i . Маємо таку систему рівнянь¹:

$$\begin{cases} \frac{\sigma_0'^2}{2m} = E - U, \\ \sigma_0'\sigma_1' + \frac{\sigma_0''}{2} = 0, \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

З першого рівняння

$$\sigma_0' = \pm \sqrt{2m[E - U(x)]}.$$

Уведемо класичний імпульс частинки

$$p = p(x) = \sqrt{2m[E - U(x)]}.$$

Дослідимо її рух у класично доступній області, коли p є дійсною величиною. Тоді

$$\sigma_0' = \pm p,$$

а

$$\sigma_0 = \pm \int p dx + \text{const.}$$

Тепер з другого рівняння маємо

$$2p\sigma_1' + p' = 0$$

або

$$\sigma_1' = -\frac{p'}{2p}.$$

¹Див. відступ наприкінці цього параграфа.

Інтегруємо:

$$\sigma_1 = -\frac{1}{2} \ln p + \text{const.}$$

Ми обмежимося урахуванням лише першої квантової поправки:

$$\psi(x) \simeq e^{\frac{i}{\hbar}(\sigma_0 + \frac{\hbar}{2}\sigma_1)} = \text{const} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int p dx - \frac{1}{2} \ln p} = \frac{\text{const}}{\sqrt{p}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int p dx}.$$

Загальний розв'язок беремо у вигляді лінійної комбінації цих двох можливих розв'язків:

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{p}} e^{+\frac{i}{\hbar} \int p dx} + \frac{C_2}{\sqrt{p}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int p dx},$$

де C_1, C_2 — сталі нормування. Як бачимо, імовірність перебування частинки в околі точки x

$$|\psi(x)|^2 \sim \frac{1}{p}.$$

Це пояснюється просто: час перебування частинки в околі dx точки x обернено пропорційний до її імпульсу.

Якщо $E < U(x)$, тобто розглядається класично недоступна область, то величина

$$p = i|p| = i\sqrt{2m[U(x) - E]}$$

є чисто уявною і хвильова функція

$$\psi(x) = \frac{C'_1}{\sqrt{|p|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int |p| dx} + \frac{C'_2}{\sqrt{|p|}} e^{\frac{1}{\hbar} \int |p| dx}.$$

Повернемося до початкового рівняння для функції σ і дослідимо умову застосовності розв'язків, які ми знайшли. Для того, щоб квантові поправки були малими, очевидно, необхідно, щоб

$$\left| \frac{\hbar \sigma''}{\sigma'^2} \right| \ll 1 \quad \text{або} \quad \left| \frac{d \hbar}{dx \sigma'} \right| \ll 1.$$

Оскільки $\sigma' \sim p$, то маємо

$$\left| \frac{d \hbar}{dx p} \right| \ll 1.$$

Нагадаємо зв'язок між імпульсом частинки та довжиною хвилі де Бройля $\lambda = 2\pi\hbar/p$, і отримуємо

$$\left| \frac{1}{2\pi} \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1.$$

Умова застосовності квазікласичного опису полягає у слабкій залежності λ від координати x .

Можна навести ще один вираз для умови квазікласичності через класичну силу $F = -\partial U/\partial x$. Отже,

$$\left| \frac{d\hbar}{dx p} \right| \ll 1 \quad \text{або} \quad \left| \frac{\hbar dp}{p^2 dx} \right| \ll 1,$$

далі

$$\left| \frac{\hbar}{p^2} \sqrt{2m} \frac{1}{2\sqrt{E-U}} \frac{dU}{dx} \right| \ll 1,$$

і таким чином,

$$\frac{m\hbar}{p^3} |F| \ll 1,$$

$$p^3 \gg m\hbar|F|.$$

Тобто імпульс частинки не повинен бути малим. Зокрема, при $p = 0$, коли $E - U(x) = 0$, тобто у класичних точках повороту, квазікласичне наближення не застосовне — ми повинні точно розв'язувати рівняння Шредингера.

Приклад. Хвильова функція в околі класичної точки повороту. Для частинки, що рухається в одновимірному просторі в полі з потенціальною енергією $U = U(x)$ в околі класичної точки повороту $x = x_0$, оператор Гамільтона

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x_0) + U'(x_0)(x - x_0).$$

Ми обмежуємось тут лінійними членами розкладу функції $U(x)$ біля точки x_0 , у якій, за означенням, $U(x_0) = E$, де E — повна енергія частинки. Тепер наша задача стає подібною до проблеми $|x|$ -осцилятора з §24, тому, як і там, запишемо рівняння Шредингера для хвильової функції в імпульсному зображенні $C(p)$, коли $\hat{p} = p$, а $\hat{x} = i\hbar d/dp$:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + U'(x_0)i\hbar \frac{d}{dp} \right) C(p) = U'(x_0)x_0 C(p).$$

Переписавши це рівняння у вигляді

$$\frac{dC(p)}{dp} = i \left(\frac{p^2}{2m\hbar U'(x_0)} - \frac{x_0}{\hbar} \right) C(p),$$

бачимо, що воно легко інтегрується:

$$C(p) = C \exp \left\{ i \frac{p^3}{6m\hbar U'(x_0)} - \frac{i}{\hbar} p x_0 \right\},$$

C — стала нормування. У координатному зображенні хвильова функція

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} C(p) dp.$$

Урахуємо, що внесок непарної функції, якою є синус (ми розписуємо експоненту під знаком інтеграла за формулою Ейлера), в інтеграл із симетричними межами дорівнює нулеві, і знаходимо

$$\psi(x) = \frac{2C}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_0^{\infty} \cos \left[\frac{p^3}{6m\hbar U'(x_0)} + \frac{p}{\hbar}(x - x_0) \right] dp.$$

Заміна змінної інтегрування

$$p = q [6m\hbar U'(x_0)]^{1/3}$$

остаточно дає

$$\psi(x) = A \int_0^{\infty} \cos(q^3 + qz) dq,$$

де A — стала нормування, а величина

$$z = \left(\frac{6mU'(x_0)}{\hbar^2} \right)^{1/3} (x - x_0).$$

Це так званий інтеграл, або функція Ейрі, з якою ми вже мали справу в §24. З уваги на те, що ця функція виникла в теорії райдуги, де вона дає кутовий розподіл інтенсивності певного кольору, її називають також функцією, або інтегралом, райдуги. На відміну від теорії Рене Декарта (1596–1650), яку він створив ще в 1638 році, у теорії англійського астронома Є. Б. Ейрі (1801–1892) загасання інтенсивності певного кольору (пропорційної до $|\psi|^2$) є осцилюючою функцією кута спостереження. Зауважимо, що теорією райдуги займались також Дж. Є. Стокс (1819–1903) та А. Ф. Мебіус (1790–1868). Цікаво також знати, що добре розвинуті сучасні методи квазікласичного наближення знайшли застосування у квантовій теорії розсіяння та в теорії райдуги, де вони дають надзвичайно цікаву тонку структуру спектра кольорів.

Відступ.

Оскільки фундаментальна константа \hbar має певне значення, виникає питання про справедливість знайдених рівнянь для поправок до класичної функції дії. Адже для їх встановлення ми вважаємо, що \hbar є незалежною величиною, яка може набувати будь-які дійсні додатні значення. А це у свою чергу означає, що ми припускаємо існування неперервного ряду Світів, у яких реалізується одне зі значень \hbar . У нашій “Бульбашці” $\hbar = 1.05457266 \cdot 10^{-27}$ г·см²/сек. Чому саме таке значення вибрала Аспірантка, що запускала експериментальну установку, на якій синтезувався наш Світ, відповідати важко. Можна лише дивуватись, наскільки тонко та прецизійно вона підбрала фундаментальні фізичні константи, які й дозволили реалізувати наше існування². Як один із прикладів, проаналізуємо “налаштування” спектра мас елементарних частинок.

Розглянемо атом водню. Електрон, що рухається навколо ядра, тобто протона, має ненульову ймовірність побувати в ядрі, коли момент кількості руху електрона дорівнює нулеві (його хвильова функція s -стану при $r = 0$ відмінна від нуля). Таким чином, можлива реакція $p + e^- \rightarrow n + \nu$, що призвело би до нестабільності атома водню, тобто його відсутності у Всесвіті, а отже, відсутності ядерного палива в зірках і, як наслідок, відсутності Нас з Вами — спостерігачів. Однак така реакція заборонена з енергетичних міркувань. Процес не йде тому, що $m_p + m_e < m_n$ (позначення очевидні, крім того, множник c^2 біля маси для простоти запису опускаємо і беремо граничний випадок, коли нейтрино вносить нульову енергію). Отже,

$$m_e < \Delta m, \quad \Delta m = m_n - m_p, \quad \Delta m = 1.3 \text{ MeV}.$$

Звідси випливає, що для нашого з вами існування необхідно, щоб електрон був легшим, ніж 1.3 MeV. І він дійсно є найлегшим з усіх частинок, що мають ненульову масу спокою. Щодо маси нейтрино, то цієї проблеми ми торкалися у виводі до §7.

Цікаво, що різниця мас нейтрона і протона Δm є меншою, ніж різниця мас частинок інших мультиплетів. У чому річ? Давайте проаналізуємо питання стабільності важкого водню — дейтерію. Виявляється, що його стабільність зумовлена тим, що нейтронові не вигідно розпадатися. Справді, розпад $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$ тут є неможливим, оскільки цього не дозволяє енергетичний баланс:

$$m_n + m_p + E < 2m_p + m_e,$$

де $E = -2.2 \text{ MeV}$ — енергія основного стану дейтерію. Отже,

$$\Delta m < -E + m_e,$$

або

$$\Delta m < 2.2 \text{ MeV} + m_e,$$

тобто $\Delta m < 2.7 \text{ MeV}$, що і реалізується в нашому Всесвіті. Якщо б Δm не задовольняло цю нерівність, то шлях утворення важких елементів через дейтерій був би перекритим, а наслідки очевидні — відсутність спостерігачів.

²“Мудрець же фізику провадив,
І толковав якихсь монадів,
І думав, відкіль взявся світ?”

Іван Котляревський. Енеїда. 1809.

Отже, Природа дуже тонко налаштувала відповідні константи, зокрема маси частинок:

$$m_e < \Delta m < 2.2 \text{ MeV} + m_e.$$

Достатньо порушити ці нерівності на долю відсотка $\Delta m/m_p$, як Всесвіт у такому вигляді, як ми спостерігаємо, зникає разом з нами.

Застережень щодо існування інших Всесвітів, де є інші закони Природи, інші фундаментальні константи, немає. Однак спостерігачів таких, як ми з вами, там також немає. У цьому і полягає антропний принцип. Утворення біологічних систем потребує макроскопічного числа N складових, таких, як елементарні частинки, атоми, молекули, для забезпечення $N!$ комбінацій їх “розташування”. Це своєю чергою є необхідним для створення достатньої кількості інформації $\sim \ln N! \simeq N \ln(N/e)$, щоб могли існувати такі функціонально складні системи, як живі організми.

§ 30. Правило квантування Бора–Зоммерфельда

Перейдемо тепер до встановлення зв'язку між точними умовами квантування, зокрема енергії, через рівняння Шредингера з умовами квантування “старої квантової механіки”, відомими як умови квантування Бора–Зоммерфельда.

Розглянемо одновимірний рух частинки з енергією E в класично доступній області, обмеженій двома точками повороту, $x_1 \leq x \leq x_2$ (див. рис. 28). Дослідимо спочатку рух частинки біля правої точки повороту $x = x_2$. Праворуч від неї $x > x_2$, $U(x) > E$, і хвильова функція

$$\psi(x) = \frac{C}{2\sqrt{|p|}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x |p| dx}$$

спадає зі зростанням x .

Ліворуч від точки повороту $x < x_2$ у класично доступній області маємо осцилюючі розв'язки:

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{p}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx} + \frac{C_2}{\sqrt{p}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx}.$$

Виписані хвильові функції — це розв'язок одного й того ж рівняння Шредингера для $x > x_2$ та $x < x_2$. Тому між сталими C_1, C_2 та C існує зв'язок. Для його встановлення необхідно перейти у хвильовій функції від значень x , більших за x_2 , до значень, менших за x_2 . Однак здійснити це неможливо тому, що довелось би перейти через точку повороту x_2 , де квазікласичне наближення не працює. Тому біля точки повороту потрібно знайти точний розв'язок рівняння Шредингера (див. приклад до попереднього параграфа). Ми тут цього робити не будемо, а скористаємось таким трюком.

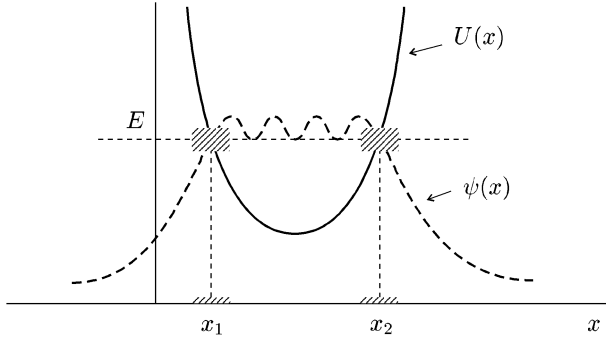


Рис. 28. Фінітний рух частинки. Заштриховані околи точок повороту — область незастосовності квазікласичного наближення.

Формально вважатимемо, що наша хвильова функція $\psi(x)$ є функцією комплексної змінної x . Перехід через точку повороту справа наліво здійснимо не вздовж дійсної осі, а по контуру в комплексній площині так, щоб зберегти умову квазікласичності.

Візьмемо будь-яке значення x на дійсній осі справа від точки повороту x_2 і здійснимо навколо неї додатний обхід за контуром у верхній півплощині, який є півколом достатньо великого радіуса і зображений суцільною лінією на рис. 29.

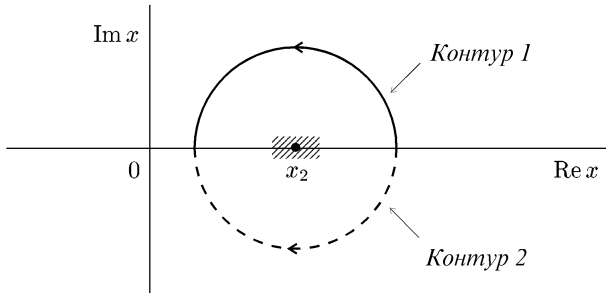


Рис. 29. Контури обходу точки повороту x_2 на комплексній площині.

При цьому ми потрапляємо в точку x на дійсній осі зліва від точки повороту x_2 . При такому обході різниця $(x - x_2)$ отримує додаткову фазу величиною π : $x - x_2 \rightarrow |x - x_2|e^{i\pi}$. З урахуванням розкладу потенціальної енергії в околі x_2

$$U(x) = U(x_2) + U'(x_2)(x - x_2) + \dots,$$

$$U(x_2) = E,$$

зауважуємо, що для величини

$$|p| = \sqrt{2m[U(x) - E]} \simeq \sqrt{2mU'(x_2)(x - x_2)}$$

при такому обході, відповідно, “набігає” фаза $\pi/2$:

$$|p| \rightarrow e^{\frac{i\pi}{2}} |p| = i\sqrt{2m[E - U(x)]} = ip.$$

Хвильова функція справа від точки x_2 переходить при цьому у другий доданок хвильової функції, заданої для $x_1 < x < x_2$,

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{C e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x \sqrt{2m(U(x)-E)} dx}}{2[2m(U(x) - E)]^{1/4}} \\ &\rightarrow \frac{C e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x \sqrt{2m(E-U(x))} dx}}{2[2m(E - U(x))e^{i\pi}]^{1/4}} \\ &= \frac{C}{2\sqrt{p}} e^{-\frac{i\pi}{4}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx}, \end{aligned}$$

і тому повинна виконуватись рівність

$$\frac{C}{2} e^{-\frac{i\pi}{4}} = C_2.$$

Саме цей другий доданок є головним при обході за контуром у верхній півплощині. Перший доданок $C_1 e^{\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx} / \sqrt{p}$ є загасаючим при заглибленні у верхню півплощину тому, що показник експоненти має велику від’ємну дійсну частину. Тому його не беремо до уваги. Отже, ми знайшли зв’язок між сталими C_2 та C .

Для встановлення зв’язку між C_1 і C повторимо попередню процедуру, здійснюючи за годинниковою стрілкою від’ємний обхід за контуром у нижній півплощині. На рис. 29 — це штрихований контур. Ми отримаємо тепер, що функція $\psi(x)$ справа від x_2

переходить у перший доданок осцилюючого розв'язку для $x < x_2$ з коефіцієнтом

$$C_1 = \frac{C}{2} e^{\frac{i\pi}{4}}.$$

Таким чином, ми можемо записати хвильову функцію зліва від x_2 у такому вигляді:

$$\psi(x) = \frac{C}{2\sqrt{p}} e^{\frac{i\pi}{4} + \frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx} + \frac{C}{2\sqrt{p}} e^{-\frac{i\pi}{4} - \frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx}.$$

Отже, остаточно

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{p}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx + \frac{\pi}{4} \right),$$

$$x < x_2.$$

Підкреслимо, що ми не зшиваємо хвильові функції в точці x_2 , задані зліва і справа від неї, оскільки вони обидві в точці повороту позбавлені змісту (маємо нуль у знаменнику). Мова йде про взаємну відповідність одної до другої зліва і справа від x_2 .

Усі ці міркування можна застосувати і біля точки повороту x_1 . Отже, зліва від точки x_1 маємо загасаючу з віддаленням від неї хвильову функцію

$$\psi(x) = \frac{C'}{2\sqrt{|p|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x |p| dx},$$

$$x < x_1,$$

а в області $x > x_1$ — осцилюючий розв'язок:

$$\psi(x) = \frac{C'_1}{\sqrt{p}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx} + \frac{C'_2}{\sqrt{p}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx}.$$

Застосовуючи попередні викладки з відповідними перепозначеннями, знаходимо, що ця функція записується у вигляді

$$\psi(x) = \frac{C'}{\sqrt{p}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} p dx + \frac{\pi}{4} \right).$$

Виникла ситуація, коли для $x_1 < x < x_2$ маємо дві хвильові функції, знайдені як функції x зліва від x_2 та справа від x_1 . Але вони описують той самий стан у класично доступній області. Тому з умови однозначності хвильової функції доходимо висновку, що

ці дві функції мають дорівнювати одна одній, а тому повинна виконуватись умова

$$C' \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} p dx + \frac{\pi}{4} \right) = C \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx + \frac{\pi}{4} \right).$$

Міняючи місцями межі інтегрування, перепишемо цю умову так:

$$C' \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx - \frac{\pi}{4} \right) = C \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p dx - \frac{\pi}{4} \right).$$

Ця рівність виконується для довільних значень x між точками x_1 та x_2 , а тому сума аргументів косинусів повинна бути кратною до π :

$$\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx - \frac{\pi}{4} + \frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p dx - \frac{\pi}{4} = n\pi,$$

$$n = 0, 1, 2, \dots,$$

причому $C' = (-)^n C$. Звідси отримуємо, що

$$\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p dx - \frac{\pi}{2} = n\pi$$

або

$$\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p dx = 2\pi(n + 1/2).$$

Цей інтеграл з двійкою є нічим іншим, як інтегралом за повним періодом класичного руху частинки:

$$\oint p dx = 2\pi\hbar(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Це і є умова квантування Бора–Зоммерфельда зі старої квантової механіки. У класичній механіці цей інтеграл відомий як адіабатичний інваріант, тобто величина, яка при повільній (адіабатичній) зміні параметрів функції Гамільтона залишається сталою. У межах старої квантової механіки П. Еренфест надавав великого значення зв'язку адіабатичних інваріантів із квантуванням. Інтегралові $\oint p dx$ можна надати простий геометричний зміст — це є площа, обмежена фазовою траєкторією частинки в координатах (x, p) . Для періодичного руху, який тут розглядаємо, фазова траєкторія є замкненою. При цьому умова квантування Бора–Зоммерфельда зводиться до умови, що площа фазового простору,

віднесена до елементарного кванта дії $h = 2\pi\hbar$, є цілим числом з точністю до $1/2$ (див. рис. 30):

$$\oint p dx = n + 1/2.$$

Число $1/2$ виникає внаслідок виконання граничних умов у рівнянні Шредингера.

Квазікласична умова квантування застосовна лише при великих значеннях n . Дійсно, як випливає з виразу для хвильової функції $\psi(x)$, коли $x_1 < x < x_2$, число n визначає кількість її вузлів, а відстань між ними за порядком величини дорівнює довжині хвилі де Бройля. Дебройлівська довжина хвилі, згідно з умовами квазікласичності, повинна бути малою величиною, оскільки імпульс має бути великим. Для забезпечення цієї умови ми змушені вимагати, щоб кількість вузлів була великою, тобто великим повинне бути квантове число n .

Знайдене правило квантування узагальнюється на систему з багатьма ступенями вільності, коли можливе розділення змінних. Для кожного ступеня вільності має силу виписана умова квантування, якщо під координатою та імпульсом розуміти узагальнену координату q та відповідний їй імпульс p :

$$\oint p dq = n + \nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

причому величина $\nu < 1$ залежить від граничних умов задачі в точках повороту. Ці умови диктує характер потенціальної енергії: наприклад, для вертикальної "стілки" в одній з точок повороту $\nu = 3/4$, а для обох — $\nu = 0$, $n \geq 1$. Це видно з того, що в першому випадку хвильова функція дорівнює нулеві (наприклад, зліва від точки x_1), тому $\psi(x_1) = 0$ і наша функція $\psi(x)$ для $x > x_1$ має фазу не $\pi/4$, а $\pi/2$, що дає $\nu = 3/4$. У другому випадку обидві функції, і для $x < x_2$ і для $x > x_1$ мають фази рівні $\pi/2$, тому $\nu = 0$.

Умову квантування можна, зрозуміло, записати й через подвійний інтеграл

$$\iint dq dp = 2\pi\hbar(n + \nu),$$

де інтегрування проводимо по площі, яка обмежена фазовою траєкторією для енергії E .

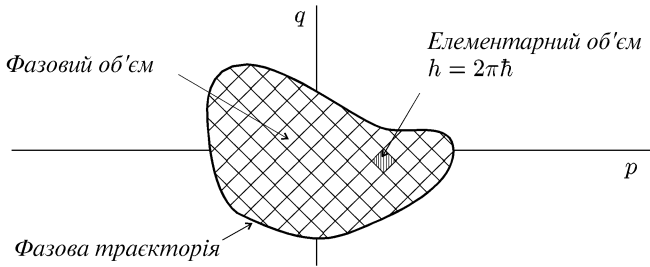


Рис. 30. Правило квантування Бора-Зоммерфельда: на площі, яка обмежена фазовою траєкторією, уміщається ціле число квантів дії h .

Повернемось до хвильової функції. Сталу нормування C визначаємо з умови

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

причому до уваги беремо лише внесок від області $x_1 \leq x \leq x_2$, нехтуючи експоненціально малими внесками за межами цього проміжку:

$$|C|^2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{p} \cos^2 \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx + \frac{\pi}{4} \right) = 1.$$

Розписуючи квадрат косинуса через косинус подвійного кута, маємо:

$$\frac{|C|^2}{2} \left\{ \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{p} - \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{p} \sin \left(\frac{2}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx \right) \right\} = 1.$$

Внеском від другого інтеграла також нехтуємо, оскільки за умовою квазікласичності імпульс $p = p(x)$ набуває великих значень, а отже синус є швидкоосцилюючою функцією і внаслідок цього величина інтеграла є незначною. Перший інтеграл записуємо через період коливань

$$T = 2m \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{p},$$

своєю чергою $T = 2\pi/\omega$, ω — циклічна частота, яка залежить від енергії E , і таким чином маємо, що

$$|C|^2 \frac{T}{4m} = 1$$

або

$$C = \sqrt{\frac{4m}{T}} = \sqrt{\frac{2m\omega}{\pi}}.$$

Нарешті, нормована хвильова функція

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2m\omega}{\pi p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx + \frac{\pi}{4}\right), \quad x_1 < x < x_2.$$

Приклад 1. Гармонічний осцилятор. Запишемо класичний вираз для енергії гармонічного осцилятора:

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

Його можна переписати так:

$$\frac{p^2}{(\sqrt{2mE})^2} + \frac{x^2}{\left(\sqrt{2E/m\omega^2}\right)^2} = 1.$$

Цей вираз є не що інше, як рівняння еліпса в координатах (x, p) . Площу, обмежену цією фазовою траєкторією, визначаємо розмірами півосей еліпса $a = \sqrt{2mE}$, $b = \sqrt{2E/m\omega^2}$:

$$\oint p dx = \pi ab = \pi\sqrt{2mE}\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} = \frac{2\pi E}{\omega}.$$

З умов квантування Бора–Зоммерфельда маємо

$$\frac{2\pi E/\omega}{2\pi\hbar} = n + \frac{1}{2},$$

звідки й отримуємо добре відомі рівні енергії гармонічного осцилятора

$$E = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Для “обрізаного осцилятора” з умовою $x \geq 0$, беремо півплощі еліпса і стали $\nu = 3/4$ відповідно до того, що одна точка повороту при $x = 0$ є вертикальною стінкою. Тепер умова квантування дає: $E = 2\hbar\omega(n + 3/4)$ або $E = \hbar\omega(n' + 1/2)$, де квантове число $n' = 2n + 1$ набуває лише непарних значень, $n' = 1, 3, 5, \dots$

Приклад 2. Ангармонічний осцилятор “ $|x|^k$ ”. Енергія такої системи

$$E = \frac{p^2}{2m} + \alpha|x|^k, \quad k > 0,$$

імпульс

$$p = \sqrt{2m(E - \alpha|x|^k)}.$$

Умова квантування:

$$2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(E - \alpha|x|^k)} dx = 2\pi\hbar(n + 1/2),$$

де $n = 0, 1, 2, \dots$, а точки повороту $x_1 = -(E/\alpha)^{1/k}$, $x_2 = (E/\alpha)^{1/k}$. Зробимо заміну змінної $x = y(E/\alpha)^{1/k}$. Тепер умова квантування набирає вигляду:

$$4(E/\alpha)^{1/k} \sqrt{2mE} I = 2\pi\hbar(n + 1/2),$$

де інтеграл

$$I = \int_0^1 \sqrt{1 - y^k} dy$$

заміною $y = t^{1/k}$ зводимо до В-інтеграла Ейлера

$$I = \frac{1}{k} \int_0^1 t^{1/k-1} (1-t)^{1/2} dt = \frac{\Gamma(1+1/k)\Gamma(3/2)}{\Gamma(1/k+3/2)},$$

$\Gamma(z)$ — гамма-функція. Остаточно маємо

$$E = \left[\frac{\alpha^{1/k} \hbar}{2\sqrt{2m}} \frac{\Gamma(3/2+1/k)\pi}{\Gamma(1+1/k)\Gamma(3/2)} (n+1/2) \right]^{2k/(2+k)}.$$

Згідно з принципом відповідності цей вираз є точним у границі великих значень квантового числа n .

Розглянемо кілька конкретних випадків. При $k = 2$ очевидно отримуємо енергію для гармонічного осцилятора з попереднього прикладу. Для осцилятора “ x^4 ” при $k = 4$ знаходимо

$$E = \frac{1}{2} \left(\frac{2\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left[\frac{3\sqrt{\pi}\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} (n+1/2) \right]^{4/3}.$$

При $n = 0$ звідси одержуємо енергію основного стану

$$E = \frac{3}{8} \left(\frac{2\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \sqrt[3]{12} \left[\frac{\sqrt{\pi}\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} \right]^{4/3} = \frac{3}{8} \left(\frac{2\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \times 1.156194.$$

Цікаво порівняти цей вираз з оцінкою знизу для E , яку ми знайшли в Прикладі 2 до §7.

Для “ $|x|^n$ ”-осцилятора ($k = 1$) енергія

$$E = \left(\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \right)^{1/3} \left[\frac{3\pi}{4} (n+1/2) \right]^{2/3}$$

збігається з точним результатом з §24 при великих значеннях квантового числа n ; для основного стану ($n = 0$) наш квазікласичний вираз дає

$$E = \left(\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \right)^{1/3} \left(\frac{3\pi}{8} \right)^{2/3} = \left(\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \right)^{1/3} \times 1.115460,$$

а точний числовий коефіцієнт дорівнює 1.018793.

Квазікласичний закон квантування маси чорної діри (див. Приклад 2 до §9) M отримуємо з нашого загального виразу для E , покладаючи в ньому $m = 1$, $\hbar = 1$, $\alpha = (3/2)^{2/3}/2$, $k = 2/3$; крім того, враховуємо, що одна точка повороту, $x_1 = 0$, є вертикальною стінкою, тому в умовах квантування стала $\nu = 3/4$, а вираз у квадратних дужках множимо на 2, оскільки інтеграл беремо в межах $(0, x_2)$ і він є удвічі меншим:

$$E = \sqrt{2n + 3/2},$$

при $n = 0$, $E = \sqrt{3/2}$. Нагадаємо, що в розмірних одиницях величина $E = M/\sqrt{\hbar c/G}$.

Нарешті розгляньмо великі значення показника k . Для цього величину α запишемо так: $\alpha = V_0/x_0^k$, V_0 — масштаб енергії, x_0 — масштаб довжини. У результаті при $k \rightarrow \infty$ приходимо до задачі про рух частинки в ямі з безмежно високими стінками й шириною $a = 2x_0$. При цьому стала величина ν в умовах квантування дорівнює нулеві й енергія

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2 n^2.$$

Цей вираз збігається з точною формулою з §20.

Приклад 3. Атом водню. Рух електрона в атомі з потенціальною енергією $U = -e^2/r$, унаслідок закону збереження моменту імпульсу \mathbf{L} у центральносиметричному полі (другий закон Кеплера), відбувається в площині, перпендикулярній до вектора \mathbf{L} . Кулонівський характер потенціалу забезпечує рух електрона за еліптичними орбітами (перший закон Кеплера). Кінетична енергія електрона в полярних координатах $mv^2/2 = m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2)/2$, де r — довжина радіус-вектора, φ — полярний кут ($0 \leq r < \infty$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$). Крапками позначено похідні за часом. Уведемо канонічно спряжені імпульси $p_r = m\dot{r}$, $p_\varphi = mr^2\dot{\varphi}$ і запишемо повну енергію електрона в такому вигляді:

$$E = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\varphi^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}.$$

Узагальнений імпульс p_φ чисельно дорівнює моментові кількості руху L .

Маємо два ступені вільності і отже, дві умови квантування Бора-Зоммерфельда:

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi\hbar n_\varphi,$$

$$\oint p_r dr = 2\pi\hbar n_r,$$

де n_φ — азимутальне квантове число, n_r — радіальне квантове число. Зауважимо, що ми опускаємо в правих частинах умов квантування сталі величини ν_φ, ν_r ($0 \leq \nu_\varphi < 1$, $0 \leq \nu_r < 1$), точні значення яких залежать від граничних умов для хвильової функції. Для одновимірного руху, як ми бачили, ця стала дорівнює $1/2$.

Величина p_φ є інтегралом руху, $p_\varphi = \text{const}$. Тому перша умова квантування дає $p_\varphi = \hbar n_\varphi$, $n_\varphi = 1, 2, 3, \dots$. Значення $n_\varphi = 0$ ми повинні вилучити, оскільки це відповідає рухові електрона по прямій лінії крізь ядро (“маятникова” орбіта), що, за класичними уявленнями, неможливо.

Другу умову квантування запишемо так:

$$2 \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m \left(E - \frac{p_\varphi^2}{2mr^2} + \frac{e^2}{r} \right)} dr = 2\pi \hbar n_r,$$

$n_r = 0, 1, 2, \dots$. Тут r_1, r_2 — точки повороту, які визначаємо з умови рівності нулеві підкореневого виразу, розв’язуючи при цьому квадратне рівняння:

$$\frac{1}{r_{1,2}} = \frac{me^2}{p_\varphi^2} (1 \pm \epsilon),$$

$$\epsilon = \sqrt{1 + \frac{2Ep_\varphi^2}{me^4}}$$

— ексцентриситет еліпса. Тепер підкореневий вираз

$$E - \frac{p_\varphi^2}{2mr^2} + \frac{e^2}{r} = -\frac{p_\varphi^2}{2m} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_1} \right) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_2} \right)$$

і для обчислення інтеграла зробимо заміну змінної

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \cos \varphi,$$

$\varphi = 0$ при $r = r_1$, $\varphi = \pi$ при $r = r_2$. Якщо використати значення r_1, r_2 , то наша підстановка має вигляд: $r = p/(1 + \epsilon \cos \varphi)$, $p = p_\varphi^2/me^2$ — еліпс.

Прості перетворення дають для другої умови квантування:

$$\frac{p_\varphi}{\pi} \int_0^\pi \frac{\epsilon^2 \sin^2 \varphi}{(1 + \epsilon \cos \varphi)^2} d\varphi = \hbar n_r.$$

Інтегруємо частинами:

$$\frac{p_\varphi}{\pi} \left\{ \left. \frac{\epsilon \sin \varphi}{1 + \epsilon \cos \varphi} \right|_0^\pi - \int_0^\pi \frac{\epsilon \cos \varphi}{1 + \epsilon \cos \varphi} d\varphi \right\} = \hbar n_r,$$

і отже,

$$-\frac{p_\varphi}{\pi} \int_0^\pi \left(1 - \frac{1}{1 + \epsilon \cos \varphi} \right) d\varphi = \hbar n_r$$

або

$$\frac{p_\varphi}{\pi} \int_0^\pi \frac{d\varphi}{1 + \epsilon \cos \varphi} = p_\varphi + \hbar n_r.$$

Підстановкою $x = \tan(\varphi/2)$ цей інтеграл приводимо до табличного:

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \frac{d\varphi}{1 + \epsilon \cos \varphi} &= \frac{2}{1 - \epsilon} \int_0^\infty \frac{dx}{\frac{1+\epsilon}{1-\epsilon} + x^2} \\ &= \frac{2}{1 - \epsilon} \sqrt{\frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon}} \arctan \left(x \sqrt{\frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon}} \right) \Big|_0^\infty = \frac{\pi}{\sqrt{1 - \epsilon^2}}. \end{aligned}$$

Отже,

$$\frac{p_\varphi}{\sqrt{1 - \epsilon^2}} = p_\varphi + \hbar n_r.$$

Звідси, підставляючи ϵ , знаходимо енергію

$$E = -\frac{m e^4}{2(p_\varphi + \hbar n_r)^2}.$$

Тобто ми отримали формулу Бора для рівнів енергії електрона в атомі водню:

$$E = -\frac{m e^4}{2\hbar^2 n^2},$$

де $n = n_r + n_\varphi = 1, 2, 3, \dots$ — головне квантове число.

Якщо взяти до уваги і сталі величини в умові квантування $\nu_\varphi = 1/2$, $\nu_r = 1/2$, тобто замінити n_r на $n_r + 1/2$, $n_r = 0, 1, 2, \dots$, а n_φ на $l + 1/2$, $l = 0, 1, 2, \dots$, то головне квантове число $n = n_r + l + 1$.

Повчально також розрахувати радіальну умову квантування через подвійний інтеграл

$$\int \int dr dp_r = 2\pi \hbar (n_r + 1/2),$$

де межі радіальної координати r при заданому p_r знаходимо з виразу для енергії,

$$\frac{1}{r_{\min, \max}} = \frac{m e^2}{p_\varphi^2} \pm \frac{1}{p_\varphi} \sqrt{\left(\frac{m e^2}{p_\varphi}\right)^2 - p_r^2 + 2mE},$$

а межі радіальної компоненти імпульсу p_r знаходимо з нуля цього підкореного виразу: $p_r = \pm m e^2 \epsilon / p_\varphi$. Отже, інтеграл

$$\begin{aligned} \int \int dr dp_r &= \int_{-m e^2 \epsilon / p_\varphi}^{m e^2 \epsilon / p_\varphi} dp_r \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} dr = \int_{-m e^2 \epsilon / p_\varphi}^{m e^2 \epsilon / p_\varphi} dp_r (r_{\max} - r_{\min}) \\ &= 2p_\varphi \int_{-m e^2 \epsilon / p_\varphi}^{m e^2 \epsilon / p_\varphi} dp_r \frac{\sqrt{\left(\frac{m e^2}{p_\varphi}\right)^2 - p_r^2 + 2mE}}{p_r^2 - 2mE} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\text{заміна } p_r = \frac{me^2\epsilon}{p_\varphi} \sin x \right) = 4p_\varphi b \int_0^{\pi/2} \frac{\cos^2 x}{1 + b \sin^2 x} dx \\
&= 2\pi p_\varphi (\sqrt{1+b} - 1) = 2\pi p_\varphi \left(\frac{me^2}{p_\varphi \sqrt{2m|E|}} - 1 \right),
\end{aligned}$$

тут $b = (me^2\epsilon)^2/p_\varphi^2 2m|E|$. Тепер, з умови квантування при $p_\varphi = \hbar(l + 1/2)$, приходимо до попереднього виразу для енергії.

Приклад 4. З умов квантування Бора–Зоммерфельда знайти рівні енергії просторового осцилятора. Енергія в полярних координатах r, φ

$$E = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\varphi^2}{2mr^2} + \frac{m\omega^2}{2} r^2,$$

де p_r, p_φ — радіальний і азимутальний узагальнені імпульси. Унаслідок циклічності координати φ імпульс p_φ є інтегралом руху, і з азимутальної умови квантування випливає, що $p_\varphi = \hbar(l + 1/2)$, де азимутальне квантове число $l = 0, 1, 2, \dots$

Радіальна умова квантування Бора–Зоммерфельда,

$$\oint p_r dr = 2\pi\hbar \left(n_r + \frac{1}{2} \right), \quad n_r = 0, 1, 2, \dots,$$

зводиться до такого рівняння:

$$2 \int_{r_-}^{r_+} \sqrt{2mE - \frac{p_\varphi^2}{r^2} - m^2\omega^2 r^2} dr = 2\pi\hbar \left(n_r + \frac{1}{2} \right),$$

де точки повороту (нулі підкореневого виразу)

$$r_{+,-} = \frac{E}{m\omega^2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \left(\frac{p_\varphi\omega}{E} \right)^2} \right).$$

Цей інтеграл заміною $x = r^2$ зводимо до табличного:

$$\begin{aligned}
&\int_{r_-^2}^{r_+^2} \frac{1}{x} \sqrt{2mEx - p_\varphi^2 - m^2\omega^2 x^2} dx \\
&= \left[\sqrt{ax^2 + bx + c} - \frac{b}{2\sqrt{-a}} \arcsin \left(\frac{2ax + b}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{-c} \arcsin \left(\frac{bx + 2c}{x\sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \right] \Bigg|_{r_-^2}^{r_+^2},
\end{aligned}$$

де $a = -m^2\omega^2$, $b = 2mE$, $c = -p_\varphi^2$.

Легко переконатися, що перший доданок тут на обох межах r_+^2 , r_-^2 дає нульовий внесок (за означенням, точок повороту); другий доданок дорівнює $\pi E/\omega$, оскільки аргумент оберненого синуса на верхній межі дорівнює мінус одиниці, на нижній — плюс одиниці, а в третьому доданку — навпаки, дорівнює $(-\pi p_\varphi)$.

У результаті умова квантування дає:

$$\pi (E/\omega - p_\varphi) = 2\pi\hbar (n_r + 1/2)$$

або

$$E = \hbar\omega(2n_r + l + 3/2).$$

Цікаво, що цей квазікласичний результат збігається з точним виразом для рівнів енергії ізотропного просторового осцилятора (див. §40).

Приклад 5. Обчислити рівні енергії циклоїдального маятника. Енергія класичного циклоїдального маятника (див. Приклад до §9)

$$E = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}Q^2, \quad -4a \leq Q \leq 4a,$$

де m — маса частинки, ω — частота коливань класичного циклоїдального маятника, a — радіус кола, що творить циклоїду.

Формально цей вираз збігається з енергією лінійного гармонічного осцилятора, тому, коли точки повороту $Q_\pm = \pm\sqrt{2E/m\omega^2}$ є в межах проміжку $(-4a, 4a)$, тобто енергія $E < 8m\omega^2a^2$, умова квантування Бора-Зоммерфельда дає осциляторні рівні:

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \bar{n},$$

де граничне квантове число \bar{n} дорівнює максимальному цілому числу, при якому $E < 8m\omega^2a^2$, тобто \bar{n} дорівнює цілому від $(8ma^2\omega/\hbar - 1/2)$, а якщо ця величина точно дорівнює цілому значенню $k = 1, 2, \dots$, то внаслідок строгої нерівності маємо $\bar{n} = k - 1$.

Для $E \geq 8m\omega^2a^2$ точки повороту $Q_\pm = \pm 4a$ не залежать від енергії, і умова квантування,

$$2 \int_{Q_-}^{Q_+} \sqrt{2m \left(E - \frac{m\omega^2}{2}Q^2 \right)} dQ = 2\pi\hbar n,$$

після елементарного інтегрування приводить до трансцендентного рівняння, з якого визначаємо рівні енергії:

$$E^* \left[\sqrt{\frac{1}{E^*} \left(1 - \frac{1}{E^*} \right)} + \arcsin \left(\frac{1}{\sqrt{E^*}} \right) \right] = \frac{\hbar\pi}{16ma^2\omega} n, \quad n \geq \bar{n} + 1,$$

де знерозмірена енергія $E^* = E/8m\omega^2a^2$. Тут ураховано, що оскільки рух частинки є обмеженим, то потенціальна енергія в точках $(\pm 4a)$ має характер вертикальної стінки, тому стала величина ν у правій частині правила квантування Бора-Зоммерфельда дорівнює нулеві, $\nu = 0$. Нумерацію рівнів

починаємо з квантового числа, при якому $E = 8m\omega^2 a^2$, $E^* = 1$, тобто воно дорівнює цілому від $8ma^2\omega/\hbar$. Оскільки величина $E^* \geq 1$, то можемо вважати, що $0 \leq \arcsin(1/\sqrt{E^*}) \leq \pi/2$. Спектр є необмеженим зверху.

При великих квантових числах n , коли $E^* \gg 1$, вираз у квадратних дужках нашого трансцендентного рівняння дорівнює $2/\sqrt{E^*}$, і ми отримуємо такі рівні: $E_n = \hbar^2 \pi^2 n^2 / 128ma^2$, тобто, як і повинно бути, це рівні енергії частинки в прямокутній потенціальній ямі шириною $8a$ з безмежно високими стінками.

Приклад 6. Знайти квазікласичні рівні енергії частинки з функцією Лагранжа (у знерозмірених одиницях) $L = \dot{x}^2/x - x$, $x > 0$ (див. Приклад 3 до § 9).

За означенням, імпульс частинки $p = \partial L / \partial \dot{x} = 2\dot{x}/x$, а функція Гамільтона $H = \dot{x}p - L = xp^2/4 + x$, і отже, класична енергія частинки $E = xp^2/4 + x$. Звідси знаходимо імпульс p , і умова квантування Бора–Зоммерфельда дає:

$$4 \int_0^E \sqrt{E/x - 1} dx = 2\pi(n + 3/4), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Ми працюємо у знерозмірених одиницях, тому покладаємо $\hbar = 1$; задана умовою задачі точка повороту $x = 0$ є вертикальною стінкою, тому стала в умові квантування $\nu = 3/4$. Інтеграл, який заміною $E/x = \text{ch}^2 t$ елементарно зводимо до табличного, дорівнює $E\pi/2$. У результаті отримуємо $E = (n + 3/4)$. Цей вираз можна переписати так: $E = (n' + 1/2)/2$, $n' = 2n + 1$, $n' = 1, 3, 5, \dots$. Тобто ми отримали рівні енергії для “обрізаного” гармонічного осцилятора з частотою $\omega = 1/2$. Цей результат, очевидно, збігається із знайденим у Прикладі 3 до § 9, де гамільтоніан \hat{H} зведено до гамільтоніана “обрізаного” гармонічного осцилятора.

Приклад 7. Знайти рівні енергії частинки, гамільтоніан якої в знерозмірених величинах $H = p^2/2q + q/2$, $q > 0$ (Шварцшільдівська чорна діра).

З умови квантування маємо:

$$2 \int_0^{2E} \sqrt{2Eq - q^2} dq = 2\pi(n + \nu), \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

стала $\nu = 3/4$, оскільки точка повороту $q = 0$ є вертикальною стінкою. Інтеграл табличний і дорівнює $E^2\pi/2$. У результаті маємо:

$$E = \sqrt{2(n + 3/4)} = \sqrt{n' + 1/2}, \quad n' = 2n + 1 = 1, 3, 5, \dots$$

Цей результат збігається з тим, що ми знайшли у Прикладі 2 до цього параграфа з енергією, яка отримана в Прикладі 2 до § 9 після канонічного перетворення.

§ 31. Квантова механіка та інтеграли за траєкторіями

Як матрична квантова механіка Гайзенберга, так і хвильова механіка Шредингера ґрунтуються значною мірою на використанні гамільтонового формалізму. Іншими словами, і операторні рівняння руху

$$i\hbar \frac{d\hat{A}}{dt} = \hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A},$$

і хвильове рівняння

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

використовують оператор Гамільтона \hat{H} , який у багатьох випадках будується з класичної функції Гамільтона відповідною заміною узагальнених імпульсів і координат на оператори. Аналогами наведених рівнянь у класичній механіці, як це було показано раніше, є відповідно рівняння Гамільтона та рівняння Гамільтона–Якобі.

Як ми вже знаємо, ці два, здавалось би, різні підходи до опису квантовомеханічних явищ математично є еквівалентними і доповнюють один одного. Виявляється, що можливим є ще одне, третє формулювання квантової механіки, до викладу якого ми і переходимо.

У класичній механіці, крім гамільтонового підходу до побудови рівнянь руху, є ще метод Лагранжа, який ґрунтується на введенні функції Лагранжа $L = L(\dot{x}, x, t)$ як функції узагальнених координат та швидкостей. У найпростішому випадку вона дорівнює різниці кінетичної енергії K та потенціальної енергії U :

$$L = K - U.$$

Як завжди, ми для простоти розглядаємо рух частинки в одновимірному просторі. Нехай частинка починає свій рух з деякої точки в момент часу t_a і завершує його в іншій точці в момент часу t_b . З принципу мінімальності дії

$$S = \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) dt,$$

тобто з умови $\delta S = 0$, знаходимо рівняння Лагранжа³

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial L}{\partial x} = 0.$$

Зв'язок між функцією Лагранжа і функцією Гамільтона відомий:

$$L = p\dot{x} - H,$$

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}},$$

і тому, знаючи L , можна за цим рівнянням розрахувати H і відповідно потім перейти до квантової задачі.

Однак не завжди вдається так просто виразити узагальнені швидкості \dot{x} через узагальнені імпульси p , тобто рівняння $p = \partial L / \partial \dot{x}$ не завжди обертається в явному вигляді $\dot{x} = \dot{x}(p)$. Є ціла низка таких задач, наприклад, у слабоберлятивістській механіці. Тому виникає потреба винайти такий шлях квантування, який використовував би не гамільтонів, а безпосередньо лагранжів підхід. Саме таку мету і мав Р. Фейнман, який побудував у 1942 році в докторській дисертації свій "варіант" квантової теорії. Слід, однак, зауважити, що і саму ідею, і фактично основні формули такого підходу раніше подав П. А. М. Дірак⁴.

Цей шлях цікавий тим, що поряд із квантовими амплітудами ймовірностей та принципом суперпозиції він використовує такі наочні поняття, як класичні траєкторії та класична дія, тим самим інтуїтивно складається враження нібито більшої зрозумілості того, що відбувається в мікросвіті.

³Принцип найменшої дії, або варіаційний принцип, увів у фізику П'єр Ферма (1601–1665), французький математик і фізик, приблизно в 1660 році. Згідно з цим принципом, світло поширюється від точки до точки по шляху, що потребує найменшого часу: природа діє найлегшими та найдоступнішими шляхами. Пізніше, у наступних століттях, цей принцип розробляли Мопертюї, Ейлер, Лагранж, Гамільтон. Його універсальність і виняткова роль у фізиці стали зрозумілими після робіт Гельмгольца, Планка, Нетер. Цікаво, що саме поняття дії ввів ще Ляйбніц. У XVIII сторіччі цей принцип викликав велике зацікавлення, особливо з філософського погляду. П.-Л. М. де Мопертюї (1698–1759) вбачав у цьому основу теологічного світогляду, він наводив цей принцип ("Нариси Космології", 1750 р.) як доказ існування Бога, вважаючи, що решта доказів були безсилями й непереконливими.

⁴Про це неодноразово говорив і сам Р. Фейнман; див., наприклад, його Нобелівську лекцію, а також статтю: R. Feynman, Rev. Mod. Phys. **20**, No. 2, 362 (1948).

Уведемо амплітуду ймовірності того, що частинка з точки x_a в момент часу t_a перейде в точку x_b в момент часу t_b

$$K(b, a) = K(x_b, t_b; x_a, t_a),$$

так що ймовірність такого переходу

$$P(b, a) = |K(b, a)|^2.$$

Використаємо той факт, що у квазікласичному наближенні, як ми бачили, хвильова функція визначається класичною дією $S = S(x, t)$,

$$\psi(x, t) \sim e^{\frac{i}{\hbar}S(x, t)}.$$

Будемо постулювати, що ймовірність такого переходу за деякою траєкторією визначається амплітудою, яка пропорційна до величини

$$e^{\frac{i}{\hbar}S} = \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) dt \right].$$

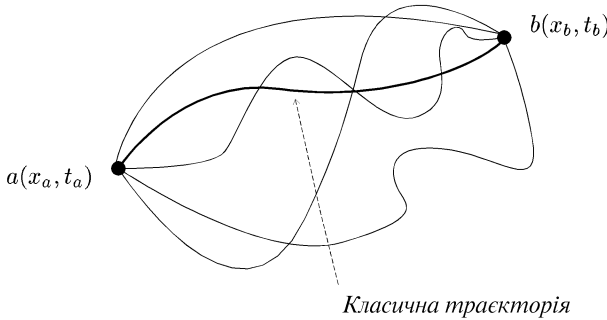


Рис. 31. Можливі шляхи переходу частинки з точки a в точку b .

Повна амплітуда ймовірності

$$K(b, a) = \sum_{\text{за всіма можливими траєкторіями з } a \text{ в } b} \text{const} \times e^{\frac{i}{\hbar}S},$$

$S = S[x(t)]$ — тобто беремо суму за всіма мисливими шляхами, а не лише за класичною траєкторією (див. рис. 31).

У класичному випадку дія макроскопічної системи на багато порядків перевищує квант дії $\hbar = 1.05457266 \cdot 10^{-27}$ г·см²/сек, $S/\hbar \gg 1$. Тому внески від сусідніх траєкторій, що визначаються швидко осцилюючим множником $e^{\frac{i}{\hbar}S}$, компенсуються (функція практично не змінює свого чисельного значення, але змінює знак!)⁵. Тому відмінний від нуля внесок є лише від тих траєкторій $x(t)$, для яких при переході до інших сусідніх $x(t) + \delta x(t)$ дія S не змінюється в першому наближенні за $\delta x(t)$:

$$S[x(t) + \delta x(t)] = S[x(t)],$$

тобто варіація

$$\delta S = S[x(t) + \delta x(t)] - S[x(t)]$$

дорівнює нулеві,

$$\delta S = 0.$$

Це і є принцип найменшої дії в класичній механіці, з якого випливають класичні рівняння руху.

У квантовій системі внески всіх траєкторій є сумірними, оскільки $S \sim \hbar$.

Таким чином, у квантовій механіці необхідно враховувати суму за всіма можливими шляхами. Якщо розглядати безмежно близькі траєкторії, то сума замінюється інтегралом. Розглянемо детальніше цей перехід. Розіб'ємо часовий інтервал $t_b - t_a$ на N однакових елементарних інтервалів величиною ε ,

$$\varepsilon = t_{i+1} - t_i, \quad \varepsilon = \frac{t_b - t_a}{N},$$

як це зображено на рис. 32.

Ставимо у відповідність кожному моменту часу t_i значення координати x_i . Якщо ми маємо в момент t_i значення координати $x_i = x(t_i)$ на траєкторії $x(t)$, то через проміжок часу ε відбувається зміщення на Δx_i на траєкторію $x(t) + \delta x(t)$ (див. рис. 33).

⁵Для прикладу візьмімо інтеграл у безмежних границях від швидко осцилюючої функції $\cos \nu x$, $\nu \rightarrow \infty$, помноженої на "повільну" функцію, що забезпечує його збіжність: $I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \cos \nu x dx$. Легко бачити, що внаслідок цих осциляцій $I = \sqrt{\pi} e^{-\nu^2/4} \rightarrow 0$ при $\nu \rightarrow \infty$.

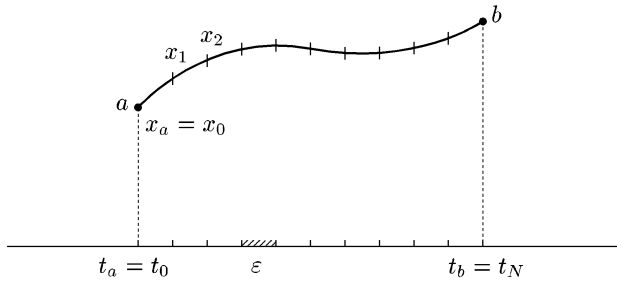


Рис. 32. Розбиття часового інтервалу на елементарні проміжки.

Перебираючи таким чином усі можливі траєкторії, амплітуду ймовірності запишемо в такому вигляді:

$$K(b, a) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \text{const} \times \int dx_1 \dots \int dx_{N-1} e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]}.$$

Інтеграл від функції Лагранжа, який визначає дію $S[b, a] = \int_a^b L dt$, відповідно до нашого розбиття часового інтервалу замінюємо сумою

$$S[b, a] = \varepsilon \sum_{j=0}^{N-1} L \left(\frac{x_{j+1} - x_j}{\varepsilon}, \frac{x_{j+1} + x_j}{2}, \frac{t_{j+1} + t_j}{2} \right),$$

причому значення координати й часу між точками з номерами j та $j + 1$ беремо як півсуму крайніх значень $x \rightarrow (x_{j+1} + x_j)/2$, $t \rightarrow (t_{j+1} + t_j)/2$, а швидкість — як середню швидкість $\dot{x} \rightarrow (x_{j+1} - x_j)/\varepsilon$. Інтегрування за координатами $x_0 = x_a$ та $x_N = x_b$ не проводимо: кінці траєкторій за умовою є закріпленими.

Якщо інтервал ε спрямувати до нуля, то так ми переберемо всі можливі моменти часу і всі можливі траєкторії:

$$K(b, a) = \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty}} \frac{1}{A} \int \frac{dx_1}{A} \dots \int \frac{dx_{N-1}}{A} e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]}.$$

Ми розбили сталу величину const на добуток сталих величин $1/A$, які нам треба буде ще визначити.

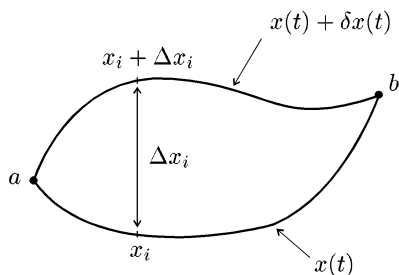


Рис. 33. Перехід від однієї траєкторії до іншої відповідно до розбиття часового інтервалу.

Ми означили таким чином амплітуду ймовірності через безмежнократний інтеграл. Так означений інтеграл називають континуальним, або функціональним, інтегралом. Ми сподіваємось, що значення цього інтеграла не залежить від способів розбиття часового проміжку та траєкторій на елементарні інтервали. Цей інтеграл записують ще й так:

$$K(b, a) = \int e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]} D[x(t)].$$

Такий символічний запис є просто скороченим записом попередньої формули. Зі сказаного стає зрозуміло, чому цей підхід має назву методу інтегралів за траєкторіями, або методу інтегралів за шляхами.

Унаслідок адитивності функції дії

$$S = S[b, a] = \int_a^b L dt = \int_a^c L dt + \int_c^b L dt,$$

$$S[b, a] = S[b, c] + S[c, a]$$

можемо записати амплітуду $K(b, a)$ таким чином:

$$K(b, a) = \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty}} \frac{1}{A} \int \frac{dx_1}{A} \dots \int \frac{dx_{c-1}}{A} \\ \times \int \frac{dx_c}{A} \int \frac{dx_{c+1}}{A} \dots \int \frac{dx_{N-1}}{A} e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t)]}$$

$$\begin{aligned}
&= \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty}} \int dx_c \frac{1}{A} \int \frac{dx_1}{A} \dots \int \frac{dx_{c-1}}{A} e^{\frac{i}{\hbar} S[c,a]} \\
&\times \frac{1}{A} \int \frac{dx_{c+1}}{A} \dots \int \frac{dx_{N-1}}{A} e^{\frac{i}{\hbar} S[b,c]}.
\end{aligned}$$

Цей вираз, очевидно, можна записати ще й так:

$$K(b, a) = \int dx_c \int e^{\frac{i}{\hbar} S[b,c]} D[x(t)] \int e^{\frac{i}{\hbar} S[c,a]} D[x(t)]$$

або

$$K(b, a) = \int dx_c K(b, c) K(c, a).$$

Цей закон множення для амплітуд нагадує множення матриць, а його фізична суть є прозорою. Перехід з точки a в точку b можна розбити на два етапи. Перший — це перехід із початкової точки a в проміжну точку c , а другий — із точки c у кінцеву точку b . Амплітуда переходу з a в b є добутком відповідних амплітуд. Повну амплітуду отримуємо, коли в ролі проміжної точки c переберемо всі точки простору (див. рис. 34).

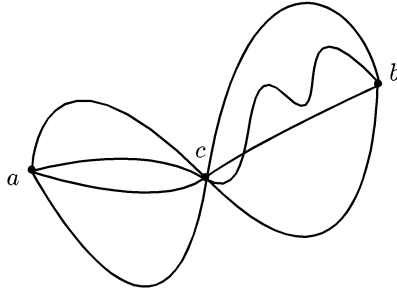


Рис. 34. Траєкторії переходу частинки з точки a в точку b через проміжну точку c .

Детальніший запис цього виразу:

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \int dx_c K(x_b, t_b; x_c, t_c) K(x_c, t_c; x_a, t_a).$$

За своїм змістом амплітуда $K(x_b, t_b; x_a, t_a)$ є нічим іншим, як хвильовою функцією. Фіксуючи початкову точку a , розглядаємо цей вираз як хвильову функцію

$$\psi(x_b, t_b) = K(x_b, t_b; x_a, t_a),$$

яка залежить від змінних у точці b . Використовуючи попередню рівність для хвильової функції, можна написати таке інтегральне рівняння:

$$\psi(x_b, t_b) = \int dx_c K(x_b, t_b; x_c, t_c) \psi(x_c, t_c).$$

Як перейти до рівняння Шредингера? З цією метою розглянемо перехід від хвильової функції в момент часу t до її значення в інший момент часу $t + \varepsilon$ при $\varepsilon \rightarrow 0$.

Домовимось щодо позначень. Нехай $t_c = t$, $t_b = t + \varepsilon$, $x_b = x$, $x_c = y$. Тепер інтегральне рівняння для хвильової функції набирає вигляду:

$$\psi(x, t + \varepsilon) = \int dy K(x, t + \varepsilon; y, t) \psi(y, t),$$

де ядро, відповідно до розбиття часового інтервалу, яке ми прийняли

$$K(x, t + \varepsilon; y, t) = \frac{1}{A} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \varepsilon L \left(\frac{x-y}{\varepsilon}, \frac{x+y}{2}, t + \frac{\varepsilon}{2} \right) \right],$$

і отже,

$$\psi(x, t + \varepsilon) \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{A} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \varepsilon L \left(\frac{x-y}{\varepsilon}, \frac{x+y}{2}, t + \frac{\varepsilon}{2} \right) \right] \psi(y, t).$$

Нехай далі функція Лагранжа частинки, що рухається в полі $U(x, t)$,

$$L = \frac{m\dot{x}^2}{2} - U(x, t),$$

тоді

$$L \left(\frac{x-y}{\varepsilon}, \frac{x+y}{2}, t + \frac{\varepsilon}{2} \right) = \frac{m(x-y)^2}{2\varepsilon^2} - U \left(\frac{x+y}{2}, t + \frac{\varepsilon}{2} \right).$$

Тепер

$$\psi(x, t + \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{A} \exp \left[\frac{im}{2\hbar\varepsilon} (x - y)^2 - \frac{i}{\hbar} \varepsilon U \left(\frac{x + y}{2}, t + \frac{\varepsilon}{2} \right) \right] \psi(y, t).$$

Робимо заміну змінних

$$y = \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}} z + x, \quad z = \sqrt{\frac{m}{2\hbar\varepsilon}} (y - x)$$

і отримуємо

$$\begin{aligned} \psi(x, t + \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{A} \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}} e^{iz^2} \\ &\times \exp \left[-\frac{i\varepsilon}{\hbar} U \left(x + \frac{z}{2} \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}}, t + \frac{\varepsilon}{2} \right) \right] \psi \left(z \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}} + x, t \right) dz. \end{aligned}$$

Робимо тепер наступний крок і, беручи до уваги мализну величини ε , розкладаємо ліву і праву частину цього рівняння в ряд за ε , зберігаючи лінійні члени:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) + \varepsilon \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} + \dots &= \frac{1}{A} \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iz^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\hbar} \varepsilon U(x, t) + \dots \right\} \\ &\times \left\{ \psi(x, t) + \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} z \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} \frac{2\hbar\varepsilon}{m} z^2 + \dots \right\} dz \\ &= \frac{1}{A} \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iz^2} \left\{ \psi(x, t) + z \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} \frac{2\hbar\varepsilon}{m} z^2 - \frac{i}{\hbar} \varepsilon U(x, t) \psi(x, t) + \dots \right\} dz. \end{aligned}$$

Для того щоб просунутись далі, використаємо інтеграли:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha z^2} dz = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{-\alpha z^2} dz = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

$$\alpha = -i + \delta, \quad \delta > 0,$$

очевидно, інтеграли з непарними степенями z дорівнюють нулеві. Звідси при $\delta \rightarrow 0$ знаходимо потрібні нам інтеграли і маємо:

$$\psi(x, t) + \varepsilon \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon}{m}} \sqrt{i\pi} \left\{ \psi(x, t) + 0 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} \frac{2\hbar\varepsilon}{m} \frac{i}{2} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon U(x, t) \psi(x, t) \right\}.$$

Для того щоб ліва частина рівняння дорівнювала правій, необхідно прирівняти множники при однакових степенях ε :

$$\frac{1}{A} \sqrt{\frac{2\hbar\varepsilon i\pi}{m}} = 1,$$

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

Перше рівняння визначає нам сталу величину A при прийнятому тут способі розбиття часового інтервалу. Отже, тим самим ми остаточно фіксуємо визначення амплітуди ймовірностей $K(b, a)$ через багатократний інтеграл. Це, своєю чергою, дає змогу проводити її розрахунки чисельними методами на сучасних комп'ютерах для конкретних модельних систем, задаючи лагранжіан.

Друге рівняння помножимо на $i\hbar$ і отримуємо

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

Це є не що інше, як рівняння Шрединґера. Отже, ми встановили зв'язок методу Фейнмана інтегралів за траєкторіями з хвильовою квантовою механікою Шрединґера.

Спеціальних переваг підхід Фейнмана не має. Просто це ще одна “картинка” квантової механіки, яка збагачує не лише її математичний апарат таким поняттям як “інтеграли за шляхами”, але й наше класичне мислення в намаганні збагнути квантові закони.

Тут цікаво пригадати концепцію Рене Декарта щодо побудови теорії спостережуваних явищ. Оскільки, за Декартом, нам невідомо, яким із незчисленних способів Бог запроваджує якесь фізичне явище, то й теорії, що не суперечать досвіду, можуть бути неоднозначними. Мабуть, “картинки” квантової механіки, які винайшли

Гайзенберг, Шредингер та Фейнман, є ілюстраціями цієї декартової концепції.

Ньютон, як відомо, був протилежних поглядів. Говорячи, що не потрібно брати до розгляду причин більше, ніж тих, яких достатньо для пояснення спостережуваних явищ, він був за однозначність теорії без будь-яких гіпотез, ґрунтуючись лише на досліді. Викликом цим поглядам є двояка природа світла та й узагалі корпускулярно-хвильовий дуалізм, зрештою, як і декілька “картинок” класичної механіки — крім рівнянь Ньютона, маємо рівняння Лагранжа, канонічні рівняння Гамільтона, рівняння Гамільтона–Якобі. . .

Відступ. Загадки квазікласичного квантування.

Ми знаємо, що квазікласичне квантування методом Бора–Зоммерфельда дає точні вирази для рівнів енергії E_n атома водню й гармонічного осцилятора. Точний результат одержуємо, як легко показати, і для потенціалу Морзе $U = U_1 e^{-2x/a} - U_2 e^{-x/a}$, $E_n = -[U_2 \sqrt{2ma^2/\hbar^2} U_1 - (2n+1)]^2 \hbar^2/8ma^2$. Для інших задач, наприклад для $|x|$ -осцилятора чи осцилятора “ x^{4n} ”, такого збігу результатів уже немає.

Є ще один цікавий клас задач, для яких із квазікласичних виразів для E_n можна “втягнути” точні результати. Зокрема, коли у квазікласичних виразах для E_n , обчислених для потенціалів $U = U_0/\cos^2(x/a)$, $U = -U_0/\operatorname{ch}^2(x/a)$ (див. §23 і Приклад 1 до нього), величину U_0 замінити на $U_0 + \hbar^2/8ma^2$, то отримаємо точні результати. Таке ж перенормування параметрів U_1 , U_2 потенціалу $U = U_1/\sin^2(x/a) + U_2/\cos^2(x/a)$, $0 \leq x/a \leq \pi/2$ дає точний результат, $E_n = [\sqrt{1 + 8ma^2 U_1/\hbar^2} + \sqrt{1 + 8ma^2 U_2/\hbar^2} + 2(2n+1)]^2 \hbar^2/8ma^2$, а в полі $U = U_1/\sin^2(x/a) + U_2 \operatorname{ctg}(x/a)$, $0 \leq x/a \leq \pi$ потрібно перенормувати лише сталу U_1 , але не змінювати сталу U_2 і матимемо точний результат: $E_n = (\sqrt{1 + 8ma^2 U_1/\hbar^2} + 2n + 1)^2 \hbar^2/8ma^2 - U_2/(\sqrt{1 + 8ma^2 U_1/\hbar^2} + 2n + 1)^2 \hbar^2/2ma^2$. Неважко розгледіти ключ до розкриття цієї загадки — суттю цих перенормувань є додавання енергії нульових коливань $\hbar^2/8ma^2$ до сталих множників у тих доданках потенціалу, які спричинюють малі коливання системи в класичній межі. Для підтвердження нашого висновку, можна навести й інші приклади, які виявляють суперсиметрію з суперпотенціалом W і точно розв’язуються методом факторизації (див. §23). Якщо у квазікласичному розрахунку рівнів енергії не брати до уваги похідної W' у виразі, який зв’яже W з потенціалом U , то одержуємо точні результати — ще одна “загадка”.

Квазікласичний опис не знає нульових коливань, які є породженням принципу невизначеностей Гайзенберга, хоча вони частково вже враховані тим, що в правій частині умов квантування Бора–Зоммерфельда входять сталі ν , числове значення яких залежить від граничних умов на хвильову функцію — тобто фактично сталі ν привнесені ззовні, з точної теорії. Для великих квантових чисел квазікласичне наближення дає, як відомо, точний результат, і наведені вище перенормування параметрів потенціалу не важливі при $n \gg 1$. Таке перенормування важливе для нижніх рівнів і особливо для основного стану. З наведених “загадок” напрошується міркування щодо способу знаходження точних або близьких до точних виразів для рівнів енергії з квазікласичних формул. Для цього пе-

ренормуємо параметри потенціалу або зсуваємо сталі ν на такі величини, які принесуть точну енергію основного стану E_0 , яку своєю чергою знаходимо з так званих квазіточно розв'язуваних моделей чи, наприклад, із варіаційного методу. Читач легко переконується на конкретних прикладах, що одержані таким способом вирази дуже добре узгоджуються з точними результатами Шредингера. Запропонована процедура перенормувань є деяким узагальненням "ключа" старої квантової механіки до вгадування точних результатів, який ґрунтується на принципі відповідності Бора.

ГЛАВА VI

МОМЕНТ КІЛЬКОСТІ РУХУ

§ 32. Оператор повороту і момент кількості руху

Ми вводили оператор моменту кількості руху, виходячи з класичного виразу, підставляючи в нього, замість координат та імпульсів, відповідні оператори. У класичній механіці, як відомо, момент кількості руху, або момент імпульсу, виникає як інтеграл руху, пов'язаний з ізо트로пією простору. Це також є справедливим у квантовій механіці.

Інтуїтивно зрозуміло, що властивості будь-якої замкненої фізичної системи не залежать від того, з якого боку ми дивимось на неї. Це наслідок того, що всі напрямки в просторі є еквівалентними — кажуть, що простір є ізоотропним. Отже, оператор Гамільтона такої системи не повинен змінюватись при її поворотах як цілого на будь-який кут навколо довільної осі. Нехай при такому повороті радіус-вектор \mathbf{r} , від якого залежить хвильова функція $\psi(\mathbf{r})$, змінюється на величину $\delta\mathbf{r}$, а хвильова функція набуває значення $\psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r})$. Цю зміну хвильової функції можна зобразити як дію на неї оператора зміщення:

$$\psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = e^{(\delta\mathbf{r}\nabla)}\psi(\mathbf{r}).$$

Нехай поворот здійснюється на кут $\delta\varphi$ навколо осі, напрям якої фіксується одиничним вектором \mathbf{n} , що утворює з радіус-вектором \mathbf{r} кут величиною θ , як це зображено на рис. 35. З нього видно, що величина зміщення

$$|\delta\mathbf{r}| = \rho \delta\varphi,$$

$$\rho = r \sin \theta.$$

Отже, вираз

$$|\delta\mathbf{r}| = r \sin \theta \delta\varphi$$

можна трактувати як модуль вектора, що є результатом векторного добутку вектора $\delta\varphi = \mathbf{n}\delta\varphi$ та радіус-вектора \mathbf{r} :

$$\delta\mathbf{r} = [\delta\varphi \mathbf{r}].$$

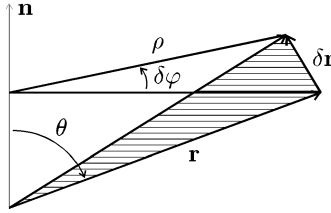


Рис. 35. Операція повороту на кут $\delta\varphi$ навколо осі з напрямком \mathbf{n} .

Далі маємо ряд простих перетворень

$$(\delta\mathbf{r} \nabla) = ([\delta\varphi \mathbf{r}] \nabla) = (\delta\varphi [\mathbf{r} \nabla]) = \frac{i}{\hbar} (\delta\varphi [\mathbf{r} \hat{\mathbf{p}}]) = \frac{i}{\hbar} (\delta\varphi \hat{\mathbf{L}}),$$

де оператор

$$\hat{\mathbf{L}} = [\mathbf{r} \hat{\mathbf{p}}]$$

є оператором орбітального моменту кількості руху. Інша назва цієї величини — момент імпульсу, часто ще говорять просто — кутовий момент.

Тепер маємо

$$\psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = \hat{R}_{\delta\varphi} \psi(\mathbf{r}),$$

де оператор

$$\hat{R}_{\delta\varphi} = e^{\frac{i}{\hbar} (\delta\varphi \hat{\mathbf{L}})}$$

будемо називати оператором повороту на кут $\delta\varphi$ навколо осі з напрямком \mathbf{n} . Багатократне повторення повороту на елементарний кут дає поворот на скінченний кут φ :

$$\hat{R}_{\varphi} = e^{\frac{i}{\hbar} \varphi (\mathbf{n} \hat{\mathbf{L}})}.$$

Твердження про те, що властивості замкненої системи не залежать від поворотів, означає, що з хвильового рівняння Шредингера для $\psi(\mathbf{r})$ дією на нього оператором $\hat{R}_{\delta\varphi}$ отримуємо рівняння для $\psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r})$ з тим самим гамільтоніаном \hat{H} . А це означає, що оператор \hat{H} комутує з оператором повороту $\hat{R}_{\delta\varphi}$. Справді, маємо

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

а після дії оператора повороту

$$i\hbar \frac{\partial \hat{R}_{\delta\varphi} \psi(\mathbf{r})}{\partial t} = \hat{R}_{\delta\varphi} \hat{H} \psi(\mathbf{r}),$$

або

$$i\hbar \frac{\partial \hat{R}_{\delta\varphi} \psi(\mathbf{r})}{\partial t} = \left(\hat{R}_{\delta\varphi} \hat{H} - \hat{H} \hat{R}_{\delta\varphi} \right) \psi(\mathbf{r}) + \hat{H} \hat{R}_{\delta\varphi} \psi(\mathbf{r}).$$

Звідси знову отримуємо, що

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r})}{\partial t} = \hat{H} \psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r})$$

за умови, що комутатор

$$\hat{R}_{\delta\varphi} \hat{H} - \hat{H} \hat{R}_{\delta\varphi} = 0.$$

А це в свою чергу значить, що оператор \hat{H} комутує з оператором $\hat{\mathbf{L}}$. Точніше, гамільтоніан \hat{H} комутує з проекцією $\hat{\mathbf{L}}$ на довільну вісь з напрямком \mathbf{n} . Ми одержуємо тим самим, що \hat{H} комутує з кожною з проекцій $\hat{\mathbf{L}}$ на осі x, y, z :

$$[\hat{L}_x, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{L}_y, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{L}_z, \hat{H}] = 0.$$

Таким чином, проекції моменту кількості руху є інтегралами руху. Отже, з ізотропності простору випливає закон збереження моменту кількості руху (теорема Нетер)¹.

Випишімо явний вигляд операторів проекції моменту кількості руху в координатному зображенні

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right),$$

¹Див. §17 та виноски на с. 168.

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

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

Нагадаємо також комутаційні співвідношення для цих операторів, які випливають з означення:

$$\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = i\hbar \hat{L}_z,$$

$$\hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y = i\hbar \hat{L}_x,$$

$$\hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z = i\hbar \hat{L}_y.$$

Цікаво, що сукупність цих трьох співвідношень можна записати як одне через векторний добуток

$$[\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{L}}] = i\hbar\hat{\mathbf{L}}.$$

Для звичайних векторів, не операторів, такого співвідношення не існує: такий добуток просто дорівнює нулеві.

Наведемо ще декілька важливих операторних співвідношень зі скалярними й векторними добутками, які легко довести. Перше таке:

$$(\mathbf{r}\hat{\mathbf{L}}) = 0, \quad (\hat{\mathbf{L}}\mathbf{r}) = 0.$$

Справді, розписуючи скалярний добуток, маємо

$$\begin{aligned} (\mathbf{r}\hat{\mathbf{L}}) &= x\hat{L}_x + y\hat{L}_y + z\hat{L}_z = x(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y) \\ &+ y(z\hat{p}_x - x\hat{p}_z) + z(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) \\ &= (xy - yx)\hat{p}_z + (zx - xz)\hat{p}_y + (yz - zy)\hat{p}_x = 0. \end{aligned}$$

Далі

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{L}}\mathbf{r}) &= \hat{L}_x x + \hat{L}_y y + \hat{L}_z z = (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)x + (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)y \\ &+ (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x)z = x\hat{L}_x + y\hat{L}_y + z\hat{L}_z = (\mathbf{r}\hat{\mathbf{L}}) = 0, \end{aligned}$$

що і доводить наведені рівності. Очевидно також, що

$$(\mathbf{n}\hat{\mathbf{L}}) = 0, \quad (\hat{\mathbf{L}}\mathbf{n}) = 0, \quad \text{де } \mathbf{n} = \mathbf{r}/r.$$

Наступне, не менш важливе, співвідношення з векторним добутком:

$$[\hat{\mathbf{L}}\mathbf{r}] + [\mathbf{r}\hat{\mathbf{L}}] = 2i\hbar\mathbf{r}.$$

Доведемо цю рівність, розписуючи її за компонентами. Наприклад,

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{L}}\mathbf{r}]_x + [\mathbf{r}\hat{\mathbf{L}}]_x &= (\hat{L}_y z - \hat{L}_z y) + (y\hat{L}_z - z\hat{L}_y) \\ &= (\hat{L}_y z - z\hat{L}_y) + (y\hat{L}_z - \hat{L}_z y) = [\hat{L}_y, z] + [y, \hat{L}_z] \\ &= [z\hat{p}_x - x\hat{p}_z, z] + [y, x\hat{p}_y - y\hat{p}_x] = x[z, p_z] + x[y, p_y] = 2i\hbar x. \end{aligned}$$

Аналогічно діємо і для y - та z -компонент і переконуємось, що наведене співвідношення є правильним.

Доведімо також, що

$$[\hat{\mathbf{L}}\mathbf{n}] + [\mathbf{n}\hat{\mathbf{L}}] = 2i\hbar\mathbf{n}, \quad \mathbf{n} = \mathbf{r}/r.$$

Для x -компоненти маємо:

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{L}}\mathbf{n}]_x + [\mathbf{n}\hat{\mathbf{L}}]_x &= \left(\hat{L}_y \frac{z}{r} - \hat{L}_z \frac{y}{r}\right) + \left(\frac{y}{r} \hat{L}_z - \frac{z}{r} \hat{L}_y\right) \\ &= \left[\hat{L}_y, \frac{z}{r}\right] + \left[\frac{y}{r}, \hat{L}_z\right] = \left[z\hat{p}_x - x\hat{p}_z, \frac{z}{r}\right] + \left[\frac{y}{r}, x\hat{p}_y - y\hat{p}_x\right] \\ &= z^2 \left[\hat{p}_x, \frac{1}{r}\right] - x \left[p_z, \frac{z}{r}\right] + x \left[\frac{y}{r}, \hat{p}_y\right] - y^2 \left[\frac{1}{r}, p_x\right] \\ &= -i\hbar \left[z^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r}\right) - x \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{z}{r}\right) - x \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{y}{r}\right) + y^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r}\right) \right] \\ &= -i\hbar \left[-\frac{z^2 x}{r^3} - \frac{x}{r} + \frac{xz^2}{r^3} - \frac{x}{r} + \frac{xy^2}{r^3} - \frac{y^2 x}{r^3} \right] = 2i\hbar \frac{x}{r}. \end{aligned}$$

Це і доводить нашу векторну рівність.

Уведемо тепер до розгляду оператор квадрата моменту кількості руху

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

Обчислимо далі комутатор

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_x, \hat{L}^2] &= \hat{L}_x \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_x = \left(\hat{L}_x \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \hat{L}_x + \hat{\mathbf{L}} \hat{L}_x \right) \hat{\mathbf{L}} \\
 &- \hat{\mathbf{L}} \left(\hat{\mathbf{L}} \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{\mathbf{L}} + \hat{L}_x \hat{\mathbf{L}} \right) = [\hat{L}_x, \hat{\mathbf{L}}] \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} [\hat{\mathbf{L}}, \hat{L}_x] \\
 &= [\hat{L}_x, \hat{\mathbf{L}}] \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{L}} [\hat{L}_x, \hat{\mathbf{L}}] = [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \hat{L}_y + [\hat{L}_x, \hat{L}_z] \hat{L}_z \\
 &+ \hat{L}_y [\hat{L}_x, \hat{L}_y] + \hat{L}_z [\hat{L}_x, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y - i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z \\
 &+ i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z - i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y = 0.
 \end{aligned}$$

Це, очевидно, справджується для будь-якої компоненти:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}^2] = 0, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}^2] = 0, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0.$$

Звідси маємо такі твердження. По-перше, будь-яка проекція моменту кількості руху $\hat{\mathbf{L}}$ і його квадрат \hat{L}^2 можуть одночасно вимірюватись. По-друге, кожен з операторів $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ має спільну з оператором \hat{L}^2 систему власних функцій. По-третє, оскільки оператори $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ між собою не комутують, то власні стани квадрата моменту імпульсу є виродженими.

Уведемо нові оператори

$$\hat{L}^\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$$

і дослідимо їхні властивості. Обчислимо їхній комутатор

$$[\hat{L}^+, \hat{L}^-] = [\hat{L}_x + i\hat{L}_y, \hat{L}_x - i\hat{L}_y] = -i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] + i[\hat{L}_y, \hat{L}_x] = 2\hbar \hat{L}_z.$$

Отже,

$$[\hat{L}^+, \hat{L}^-] = 2\hbar \hat{L}_z.$$

Далі, комутатор

$$[\hat{L}_z, \hat{L}^-] = [\hat{L}_z, \hat{L}_x] - i[\hat{L}_z, \hat{L}_y] = -\hbar \left(\hat{L}_x - i\hat{L}_y \right) = -\hbar \hat{L}^-.$$

Аналогічно обчислюємо комутатор для операторів \hat{L}_z і \hat{L}^+ :

$$[\hat{L}_z, \hat{L}^\pm] = \pm\hbar \hat{L}^\pm.$$

Підрахуємо тепер добуток операторів \hat{L}^+ та \hat{L}^- :

$$\begin{aligned}\hat{L}^+\hat{L}^- &= (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)(\hat{L}_x - i\hat{L}_y) = \hat{L}_x^2 - i\hat{L}_x\hat{L}_y + i\hat{L}_y\hat{L}_x + \hat{L}_y^2 \\ &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hbar\hat{L}_z.\end{aligned}$$

Отже,

$$\hat{L}^+\hat{L}^- = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z$$

і аналогічно

$$\hat{L}^-\hat{L}^+ = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z.$$

Знайдімо тепер вигляд усіх цих операторів у сферичних координатах r, θ, φ , які вводяться звичайно:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta.$$

Ми вже раніше виводили вираз для z -компоненти оператора $\hat{\mathbf{L}}$. Аналогічно знаходимо й усі інші:

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

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

$$\hat{L}^\pm = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

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

Ми розглядали повороти, коли хвильова функція залежить лише від радіус-вектора частинки \mathbf{r} . У тому випадку, коли досліджуваний об'єкт має не лише момент імпульсу, або кутовий момент, пов'язаний з його рухом у просторі (орбітальний момент кількості руху), а й власний момент імпульсу, тобто спин, то повний

момент імпульсу $\hat{\mathbf{J}}$ дорівнює їхній сумі. Та ж ситуація виникає, коли, наприклад, маємо систему, що складається з декількох частинок: повний момент кількості руху дорівнює сумі кутових моментів окремих частинок. Зрозуміло, що алгебра операторів проекції $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ є такою ж, як і операторів $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$, тобто вони задовольняють ті самі переставні співвідношення. Отже, у загальному випадку оператор повороту на кут φ навколо певної осі з напрямком \mathbf{n}

$$\hat{R}_\varphi = e^{\frac{i}{\hbar}\varphi(\mathbf{n}\hat{\mathbf{J}})},$$

де $\hat{\mathbf{J}}$ є повним моментом кількості руху системи. Оператор \hat{R}_φ діє як на “зовнішні” змінні, пов’язані з переміщенням системи як цілого, так і на “внутрішні” змінні, що описують її внутрішні ступені вільності.

§ 33. Власні значення та власні функції операторів квадрата й проекцій моменту кількості руху

Як було показано в попередньому параграфі, оператор квадрата моменту кількості руху та оператор будь-якої його проекції мають спільну систему власних функцій. Поставимо собі за мету знайти власні значення та власні функції цих операторів. Причому ми будемо говорити зараз не про орбітальний момент кількості руху, а розглянемо цю проблему загальніше.

Отже, нехай ми маємо трійку операторів $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$, які визначають вектор $\hat{\mathbf{J}}$ і які задовольняють такі комутаційні співвідношення:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z,$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y,$$

$$[\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x.$$

Наше завдання: знайти можливі значення квадрата моменту кількості руху та його проекцій, виходячи лише із цих комутаційних співвідношень і не звертаючись до конкретних зображень. Цим ми вводимо до розгляду і таку величину, як власний момент кількості

руху частинки, тобто її спін. Зрозуміло, що це математичне виведення можливих значень квадрата моменту кількості руху та його проекції не поглибить нашого розуміння фізичного механізму формування власного механічного моменту частинки. Однак це виведення дає зв'язок між симетрійними властивостями простору, пов'язаними з поворотами та можливими чисельними значеннями спіну. Таким чином, певні значення спіну, наприклад електрона, диктуються властивостями фізичного простору.

Домовляємось про позначення. Приймаємо, що J^2 — це власне значення квадрата моменту кількості руху, яке будемо нумерувати квантовим числом j . Власні значення оператора проекції \hat{J}_z позначимо через J_z . Нумеруємо його квантовим числом m . Із трьох компонент оператора $\hat{\mathbf{J}}$ ми вибираємо z -компоненту. Їхню спільну систему власних функцій позначаємо через кет-вектор $|j, m\rangle$. У цих позначеннях рівняння на власні функції та власні значення мають вигляд:

$$\hat{J}^2|j, m\rangle = J^2|j, m\rangle,$$

$$\hat{J}_z|j, m\rangle = J_z|j, m\rangle.$$

Перш ніж переходити до розв'язку цих рівнянь, зауважимо, що спектр власних значень оператора \hat{J}_z є обмеженим. Справді, усереднимо оператор квадрата моменту кількості руху за деяким станом:

$$\langle \hat{J}^2 \rangle = \langle \hat{J}_x^2 \rangle + \langle \hat{J}_y^2 \rangle + \langle \hat{J}_z^2 \rangle,$$

$$\langle \hat{J}^2 \rangle - \langle \hat{J}_z^2 \rangle = \langle \hat{J}_x^2 \rangle + \langle \hat{J}_y^2 \rangle.$$

Очевидно, що права частина цієї рівності є величиною додатною. Отже, отримаємо нерівність

$$\langle \hat{J}^2 \rangle - \langle \hat{J}_z^2 \rangle \geq 0,$$

або

$$\langle \hat{J}_z^2 \rangle \leq \langle \hat{J}^2 \rangle,$$

яку можна записати так:

$$-\sqrt{\langle \hat{J}^2 \rangle} \leq \sqrt{\langle \hat{J}_z^2 \rangle} \leq \sqrt{\langle \hat{J}^2 \rangle}.$$

Якщо усереднення відбувається за власними станами цих операторів, то

$$\langle \hat{J}^2 \rangle = \langle j, m | \hat{J}^2 | j, m \rangle = J^2,$$

$$\langle \hat{J}_z^2 \rangle = \langle j, m | \hat{J}_z^2 | j, m \rangle = J_z^2$$

і маємо, що

$$-J \leq J_z \leq J.$$

Отже, спектр власних значень компонент оператора $\hat{\mathbf{J}}$ є обмеженим.

Зосередимо тепер увагу на рівнянні на власні значення для оператора \hat{J}_z і подіємо на нього операторами $\hat{J}^\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$:

$$\hat{J}^\pm \hat{J}_z | j, m \rangle = J_z \hat{J}^\pm | j, m \rangle.$$

Далі маємо

$$\left(\hat{J}^\pm \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}^\pm + \hat{J}_z \hat{J}^\pm \right) | j, m \rangle = J_z \hat{J}^\pm | j, m \rangle.$$

Скористайтесь комутатором, який ми обчислили в попередньому параграфі для \hat{L}^\pm ,

$$[\hat{J}_z, \hat{J}^\pm] = \pm \hbar \hat{J}^\pm,$$

і знайдемо

$$\hat{J}_z \hat{J}^\pm | j, m \rangle = (J_z \pm \hbar) \hat{J}^\pm | j, m \rangle.$$

Ми знову отримали рівняння на власні значення для оператора \hat{J}_z , але з власним значенням $J_z \pm \hbar$, тобто зі збільшеним або зменшеним на елементарний квант \hbar . Причому цим власним значенням відповідає власна функція $\hat{J}^\pm | j, m \rangle$. Це нагадує ситуацію з розв'язком рівняння Шредингера для гармонічного осцилятора методом операторів породження та знищення \hat{b}^+ , \hat{b} . Тому даємо хід тим самим міркуванням, що й там.

Тепер зручно записати, що

$$J_z = \hbar m,$$

причому квантове число m може, як бачимо, збільшуватись або зменшуватись на одиницю,

$$\Delta m = \pm 1,$$

у межах спектра між деяким максимальним m_{\max} та мінімальним $m_{\min} = -m_{\max}$ значеннями. Наші рівняння на власні значення тепер мають вигляд

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle,$$

а

$$\hat{J}_z \hat{J}^\pm |j, m\rangle = \hbar(m \pm 1) \hat{J}^\pm |j, m\rangle.$$

Бачимо, що власна функція

$$\hat{J}^\pm |j, m\rangle = \text{const}_\pm |j, m \pm 1\rangle,$$

де const_\pm — сталі нормування. Звідси випливає, що матричний елемент

$$\langle j', m' | \hat{J}^\pm |j, m\rangle = \text{const}_\pm \langle j', m' | j, m \pm 1\rangle = \text{const}_\pm \delta_{j', j} \delta_{m', m \pm 1}.$$

Тому лише матричні елементи $\langle j, m + 1 | \hat{J}^+ |j, m\rangle \neq 0$ та $\langle j, m - 1 | \hat{J}^- |j, m\rangle \neq 0$, а всі інші дорівнюють нулеві. Отже, оператори \hat{J}^+ , \hat{J}^- діють подібно до операторів породження і знищення в теорії гармонічного осцилятора.

Розглянемо комутатор

$$[\hat{J}^+, \hat{J}^-] = 2\hbar \hat{J}_z,$$

який ми знайшли раніше, і обчислимо його діагональний матричний елемент:

$$\langle j, m | \hat{J}^+ \hat{J}^- - \hat{J}^- \hat{J}^+ |j, m\rangle = 2\hbar \langle j, m | \hat{J}_z |j, m\rangle.$$

Зліва матричний елемент від добутку операторів розписуємо як добуток матриць:

$$\begin{aligned} & \sum_{j'} \sum_{m'} \left[\langle j, m | \hat{J}^+ |j', m'\rangle \langle j', m' | \hat{J}^- |j, m\rangle \right. \\ & \left. - \langle j, m | \hat{J}^- |j', m'\rangle \langle j', m' | \hat{J}^+ |j, m\rangle \right] = 2\hbar^2 m. \end{aligned}$$

Справа ми скористались тим, що $|j, m\rangle$ є власною функцією оператора \hat{J}_z з власним значенням $\hbar m$. З лівої частини цієї рівності

“виживає” лише один доданок із суми за j', m' , унаслідок виписаних вище властивостей матричних елементів операторів \hat{J}^+ , \hat{J}^- :

$$\begin{aligned} & \langle j, m | \hat{J}^+ | j, m - 1 \rangle \langle j, m - 1 | \hat{J}^- | j, m \rangle \\ & - \langle j, m | \hat{J}^- | j, m + 1 \rangle \langle j, m + 1 | \hat{J}^+ | j, m \rangle = 2\hbar^2 m. \end{aligned}$$

Уведемо скорочене позначення

$$\langle j, m + 1 | \hat{J}^+ | j, m \rangle = \hbar \lambda_m,$$

а для комплексно спряженої величини звідси маємо

$$\langle j, m | \hat{J}^- | j, m + 1 \rangle = \hbar \lambda_m^*.$$

У цих позначеннях попереднє рівняння є таким:

$$\lambda_{m-1} \lambda_{m-1}^* - \lambda_m^* \lambda_m = 2m,$$

$$|\lambda_{m-1}|^2 - |\lambda_m|^2 = 2m.$$

Маємо рекурентне рівняння для невідомих величин $|\lambda_m|^2$, яке легко розв'язати, наприклад, розкладом за степенями m :

$$|\lambda_m|^2 = C + C_1 m + C_2 m^2 + C_3 m^3 + \dots$$

З попереднього рівняння тепер маємо, що

$$\begin{aligned} & C + C_1(m-1) + C_2(m-1)^2 + C_3(m-1)^3 \\ & + \dots - C - C_1 m - C_2 m^2 - C_3 m^3 - \dots = 2m. \end{aligned}$$

Порівнюючи коефіцієнти при однакових степенях змінної величини m зліва і справа в цьому рівнянні, знаходимо систему рівнянь для невідомих коефіцієнтів розкладу:

$$\begin{cases} -C_1 + C_2 - C_3 + \dots = 0, \\ -2C_2 + 3C_3 + \dots = 2, \\ -3C_3 + \dots = 0. \end{cases}$$

Звідси знаходимо $C_3 = C_4 = \dots = 0$, $C_1 = C_2 = -1$, і отже,

$$|\lambda_m|^2 = C - m(m+1),$$

де стала C є поки що невідомою. Очевидно

$$|\lambda_m|^2 \geq 0,$$

тобто

$$C - m(m + 1) \geq 0,$$

і отже, як ми вже встановили, спектр значень m , що нумерують власні значення J_z , є обмеженим. Крім того, при $J_z = 0$, коли $m = 0$, маємо $C \geq 0$. Таким чином, існує максимальне значення m , для якого

$$C - m(m + 1) = 0.$$

Розв'язок цього рівняння:

$$m_{1,2} = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{C + \frac{1}{4}},$$

$$m_1 = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + 4C},$$

$$m_2 = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{1 + 4C},$$

$$m_2 = -(m_1 + 1).$$

Значення $m = m_1$ і є максимальним значенням числа m , $m_1 = m_{\max}$, для якого $|\lambda_{m_1}|^2 = 0$, причому $m_1 \geq 0$, тому що $C \geq 0$. Рівність нулеві $|\lambda_m|^2$, з індексом m більшим, ніж m_1 , забезпечимо вимогою

$$\hat{J}^+|j, m_1\rangle = 0.$$

Рівність нулеві величини $|\lambda_m|^2$, з індексом m меншим, ніж m_2 , забезпечимо вимогою сильнішою, ніж просто $\lambda_{m_2}^* = 0$, а саме:

$$\hat{J}^-|j, m_2 + 1\rangle = 0.$$

Ці дві умови аналогічні означенню основного стану для гармонічного осцилятора. Однак там була тільки одна умова, оскільки спектр енергій осцилятора обмежений лише знизу. Тут спектр обмежений як знизу, так і зверху, тому маємо два “вакуумні” стани, причому байдуже, який з них узяти за основу. Отже, ми

отримали, що мінімальне значення квантового числа $m \in m_{\min} = m_2 + 1 = -m_1$. Таким чином,

$$-m_1 \leq m \leq m_1,$$

причому

$$C = m_1(m_1 + 1),$$

так що

$$|\lambda_m|^2 = m_1(m_1 + 1) - m(m + 1).$$

Обчислимо тепер власні значення квадрата моменту кількості руху як діагональний матричний елемент

$$J^2 = \langle j, m | \hat{J}^2 | j, m \rangle.$$

Тут ми знову скористаємось знайденим у попередньому параграфі добутком операторів \hat{J}^+ та \hat{J}^- :

$$\hat{J}^+ \hat{J}^- = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z.$$

За допомогою цього виразу знаходимо, що

$$\begin{aligned} J^2 &= \langle j, m | \hat{J}^+ \hat{J}^- + \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z | j, m \rangle \\ &= \langle j, m | \hat{J}^+ \hat{J}^- | j, m \rangle + \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m \\ &= \sum_{j', m'} \langle j, m | \hat{J}^+ | j', m' \rangle \langle j', m' | \hat{J}^- | j, m \rangle + \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m \\ &= \langle j, m | \hat{J}^+ | j, m - 1 \rangle \langle j, m - 1 | \hat{J}^- | j, m \rangle + \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m \\ &= \hbar^2 |\lambda_{m-1}|^2 + \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m \\ &= \hbar^2 [C - (m - 1)m] + \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m \\ &= \hbar^2 C \\ &= \hbar^2 m_1(m_1 + 1). \end{aligned}$$

Отже, власне значення

$$J^2 = \hbar^2 m_1(m_1 + 1).$$

На початку нашого розгляду ми домовились нумерувати ці власні значення квантовим числом j . Природно виходить, що цим квантовим числом є максимальне значення квантового числа m :

$$j = m_1.$$

Ми також бачили, що квантове число m може змінюватись лише на ціле число, $\Delta m = \pm 1$. Зрозуміло, що і його максимальна зміна $(\Delta m)_{\max} = m_1 - (-m_1) = 2m_1 = 2j$ є також цілим числом:

$$2j = \text{ціле число.}$$

Тому число j може набувати не лише цілих, а й півцілих значень (нагадаймо, що $j = m_1 \geq 0$):

$$j = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$$

Задача знаходження власних значень оператора квадрата моменту кількості руху та його проекції розв'язана:

$$J^2 = \hbar^2 j(j + 1),$$

$$J_z = \hbar m,$$

$$-j \leq m \leq j,$$

$$m = -j, -j + 1, -j + 2, \dots, j - 2, j - 1, j,$$

а квантове число j набуває цілі та півцілі значення.

Перейдемо до визначення власних функцій $|j, m\rangle$. Спочатку встановимо відмінні від нуля матричні елементи операторів \hat{J}^+ та \hat{J}^- . Оскільки

$$|\lambda_m|^2 = j(j + 1) - m(m + 1),$$

то з точністю до несуттєвих для фізичних результатів фазових множників (фази ми покладаємо, як звично, рівними нулеві) маємо

$$\langle j, m + 1 | \hat{J}^+ | j, m \rangle = \langle j, m | \hat{J}^- | j, m + 1 \rangle = \hbar \sqrt{j(j + 1) - m(m + 1)},$$

або

$$\langle j, m-1 | \hat{J}^- | j, m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}.$$

Із цих рівнянь знаходимо правила дії операторів \hat{J}^+ та \hat{J}^- на функції $|j, m\rangle$:

$$\hat{J}^+ |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle,$$

$$\hat{J}^- |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle.$$

Ще раз підкреслимо аналогію між дією цих операторів і дією операторів породження та знищення на власні функції гамільтоніана в теорії гармонічного осцилятора.

Зафіксуємо тепер основний стан рівнянням, що обмежує спектр значень числа m :

$$\hat{J}^+ |j, j\rangle = 0.$$

Ми могли б узяти за основний і стан $|j, -j\rangle$, дія на який оператора \hat{J}^- також дає нуль. Але ми вибрали першу можливість. Тепер, маючи стан $|j, j\rangle$, дією на нього оператором \hat{J}^- побудуємо наступні стани за допомогою послідовності простих перетворень, яких ми не коментуємо:

$$\hat{J}^- |j, j\rangle = \hbar \sqrt{2j} |j, j-1\rangle,$$

$$\begin{aligned} (\hat{J}^-)^2 |j, j\rangle &= \hbar \sqrt{2j} \hat{J}^- |j, j-1\rangle \\ &= \hbar^2 \sqrt{2j(2j-1)} \cdot 1 \cdot 2 |j, j-2\rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\hat{J}^-)^3 |j, j\rangle &= \hbar^2 \sqrt{2j(2j-1)} \cdot 1 \cdot 2 \hat{J}^- |j, j-2\rangle \\ &= \hbar^3 \sqrt{2j(2j-1)(2j-2)} \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3 |j, j-3\rangle. \end{aligned}$$

Тепер неважко зауважити, що

$$\left(\frac{\hat{J}^-}{\hbar} \right)^k |j, j\rangle = \sqrt{k! 2j(2j-1)(2j-2) \dots (2j-k+1)} |j, j-k\rangle,$$

$$k = 0, 1, 2, \dots, 2j.$$

Покладемо $j - k = m$,

$$\left(\frac{\hat{J}^-}{\hbar}\right)^{j-m} |j, j\rangle = \sqrt{(j-m)!2j(2j-1)(2j-2)\dots(j+m+1)} |j, m\rangle,$$

$$\left(\frac{\hat{J}^-}{\hbar}\right)^{j-m} |j, j\rangle = \sqrt{\frac{(j-m)!(2j)!}{(j+m)!}} |j, m\rangle.$$

Звідси знаходимо остаточно

$$|j, m\rangle = \sqrt{\frac{(j+m)!}{(2j)!(j-m)!}} \left(\frac{\hat{J}^-}{\hbar}\right)^{j-m} |j, j\rangle,$$

а

$$\hat{J}^+ |j, j\rangle = 0.$$

Власні стани квадрата моменту кількості руху і справді є виродженими: одному власному значенню $J^2 = \hbar^2 j(j+1)$ відповідає $(2j+1)$ хвильових функцій. Ці рівності завершують поставлену задачу знаходження власних функцій та власних значень квадрата моменту кількості руху і його проєкцій.

Насамкінець цього параграфу розгляньмо питання про додавання моментів. Нехай маємо комутуючі оператори $\hat{\mathbf{J}}_1$ та $\hat{\mathbf{J}}_2$ і утворимо суму

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2.$$

Власне значення квадрата повного моменту $\hat{\mathbf{J}}^2$ дорівнює

$$\mathbf{J}^2 = \hbar^2 j(j+1),$$

а власне значення його проєкції

$$\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$$

дорівнює

$$J_z = \hbar m,$$

причому очевидно

$$m = m_1 + m_2.$$

Квантові числа m_1 та m_2 задають значення проєкцій: $J_{1z} = \hbar m_1$, $J_{2z} = \hbar m_2$ (числа m_1 і m_2 не плутаймо з тими числами, що були на початку параграфа). Власні значення квадратів окремих моментів дорівнюють:

$$J_1^2 = \hbar^2 j_1(j_1 + 1),$$

$$J_2^2 = \hbar^2 j_2(j_2 + 1),$$

$$-j_1 \leq m_1 \leq j_1, \quad -j_2 \leq m_2 \leq j_2;$$

усіх значень $m_1 \in (2j_1 + 1)$, усіх значень $m_2 \in (2j_2 + 1)$. Тепер виникає запитання: у яких межах змінюється число j ? Є дві можливості вибору квантових чисел, які повністю описують систему. Перша — це набір чисел (j_1, j_2, m_1, m_2) , друга — (j, m, j_1, j_2) . Порядок матриць операторів у першому випадку дорівнює добуткові всіх значень m_1 на кількість усіх значень m_2 , тобто дорівнює $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. У другому випадку порядок такий самий: це очевидно, оскільки власні функції операторів \hat{J}^2 та \hat{J}_z є лінійними комбінаціями добутків власних функцій операторів \hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2 та $\hat{J}_{1z}, \hat{J}_{2z}$. Зрозуміло також, що максимальне значення j — це максимальне значення числа $m = m_1 + m_2$, тобто $j_{\max} = j_1 + j_2$. Мінімальне значення j_{\min} отримуємо з умови, що порядок матриць у другому випадку рівний порядку матриць у першому випадку:

$$\sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} \sum_{m=-j}^j 1 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1),$$

$$\sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} (2j + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1).$$

Оскільки j можна зобразити як

$$j = j_{\min} + (n - 1),$$

де $n = 1, 2, \dots, n_{\max}$, то

$$j_{\max} = j_{\min} + (n_{\max} - 1),$$

або

$$n_{\max} = j_{\max} - j_{\min} + 1.$$

Тому

$$\begin{aligned} \sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} (2j+1) &= \sum_{n=1}^{n_{\max}} [2(j_{\min} + (n-1)) + 1] \\ &= (2j_{\min} - 1)n_{\max} + 2 \frac{n_{\max}(n_{\max} + 1)}{2} \\ &= n_{\max}(2j_{\min} + n_{\max}) \\ &= (j_{\max} + 1 - j_{\min})(j_{\max} + 1 + j_{\min}) \\ &= (j_{\max} + 1)^2 - j_{\min}^2 = (j_1 + j_2 + 1)^2 - j_{\min}^2. \end{aligned}$$

Таким чином, маємо рівняння

$$(j_1 + j_2 + 1)^2 - j_{\min}^2 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1),$$

з якого

$$j_{\min}^2 = (j_1 - j_2)^2.$$

Звідки $j_{\min} = |j_1 - j_2|$, нагадаємо, що j величина додатна або дорівнює нулеві. Отже, остаточно

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2.$$

Це і є відповідь на наше запитання щодо можливих значень квадрата моменту кількості руху, який складається із суми двох моментів.

§ 34. Власні функції операторів квадрата й проєкцій орбітального моменту кількості руху

Вирази для операторів \hat{L}^2 та \hat{L}_z у сферичних координатах, які ми навели у §32, дають змогу розв'язати задачу на власні функції та власні значення для них у явному вигляді. Для оператора \hat{L}_z таку задачу ми розв'язали раніше, як Приклад у §9, а в рівнянні

для \hat{L}^2 змінні розділяються, і приходимо до добре відомого рівняння для приєднаних поліномів Лежандра. Повчально, однак, розв'язати цю задачу, використавши результати попереднього параграфа. Працюватимемо з операторами \hat{L}^+ та \hat{L}^- у представленні сферичних координат. Квантове число j , що нумерує власні значення квадрата орбітального моменту кількості руху, прийнято позначати через l . У цих позначеннях залежні від змінних θ, φ хвильові функції

$$\langle \theta, \varphi | l, m \rangle = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!(2l)!}} \left(\frac{\hat{L}^-}{\hbar} \right)^{l-m} \langle \theta, \varphi | l, l \rangle.$$

Основний стан визначає рівняння

$$\hat{L}^+ \langle \theta, \varphi | l, l \rangle = 0,$$

яке з урахуванням явного вигляду оператора \hat{L}^+ записується так:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \langle \theta, \varphi | l, l \rangle = 0.$$

Змінні в цьому рівнянні розділяються,

$$\langle \theta, \varphi | l, l \rangle = \langle \varphi | l \rangle \langle \theta | l \rangle,$$

причому $\langle \varphi | l \rangle$ — це власна функція оператора \hat{L}_z , вигляд якої ми знаємо:

$$\langle \varphi | l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\varphi}.$$

Функція $\langle \theta, \varphi | l, l \rangle$ повинна залишатись незмінною при поворотах на 360° , а це означає, що

$$\langle \varphi + 2\pi | l \rangle = \langle \varphi | l \rangle,$$

тобто

$$e^{i2\pi l} = 1,$$

і отже, l є цілим числом. Ми отримали цікавий результат. Додаткова умова на однозначність функції при повних поворотах “вирізає” півцілі значення квантового числа, що нумерує квадрат кутового моменту:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Таким чином, використання лише комутаційних співвідношень для компонент оператора моменту кількості руху без звертання до їхнього конкретного зображення дало змогу виявити і зберегти півцілі значення величини j .

Невідома функція $\langle \theta | l \rangle$ задовольняє тепер рівняння

$$\frac{d\langle \theta | l \rangle}{d\theta} = l \langle \theta | l \rangle \operatorname{ctg} \theta,$$

яке легко розв'язати:

$$\ln \langle \theta | l \rangle = l \ln \sin \theta + \operatorname{const}$$

або

$$\langle \theta | l \rangle = C_l \sin^l \theta,$$

C_l — стала нормування. Отже, ми знайшли хвильову функцію основного стану:

$$\langle \theta, \varphi | l, l \rangle = \frac{e^{il\varphi}}{\sqrt{2\pi}} C_l \sin^l \theta.$$

Вона задовольняє умову нормування, яку з урахуванням якобіана переходу до сферичних координат записуємо так:

$$|C_l|^2 \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta \sin^{2l} \theta d\theta = 1.$$

Після заміни змінних $x = \cos \theta$ маємо

$$|C_l|^2 \int_{-1}^1 (1 - x^2)^l dx = 1.$$

Цей інтеграл дорівнює (з наступною заміною $x^2 = t$)

$$\begin{aligned} 2 \int_0^1 (1 - x^2)^l dx &= \int_0^1 t^{-1/2} (1 - t)^l dt \\ &= \frac{\Gamma(l + 1) \Gamma(1/2)}{\Gamma(l + 1 + 1/2)} \end{aligned}$$

— так звана В-функція Ейлера. Тепер стала

$$C_l = \sqrt{\frac{\Gamma(l + 1 + 1/2)}{\Gamma(l + 1) \Gamma(1/2)}}.$$

Збираючи отримані результати разом, запишемо хвильову функцію

$$\langle \theta, \varphi | l, m \rangle = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)! (2l)!} \frac{\Gamma(l+1+1/2)}{\Gamma(l+1)\Gamma(1/2)}} \left(\frac{\hat{L}^-}{\hbar} \right)^{l-m} \frac{e^{i\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sin^l \theta.$$

Спростимо цей вираз. По-перше,

$$\begin{aligned} \Gamma(l+1+1/2) &= \sqrt{\pi} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \dots \cdot (2l+1)}{2^{l+1}} \\ &= \frac{\sqrt{\pi} (2l+1)!}{2^{l+1} 2^l l!}, \\ \Gamma(l+1) &= l!, \\ \Gamma(1/2) &= \sqrt{\pi}, \end{aligned}$$

тому

$$\langle \theta, \varphi | l, m \rangle = \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{2(l-m)!}} \left(\frac{\hat{L}^-}{\hbar} \right)^{l-m} \frac{e^{i\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sin^l \theta.$$

Далі використаємо явний вигляд операторів \hat{L}^- :

$$\begin{aligned} \frac{\hat{L}^-}{\hbar} e^{i\varphi} \sin^l \theta &= e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) e^{i\varphi} \sin^l \theta \\ &= e^{i(l-1)\varphi} \left(-\frac{d}{d\theta} - l \operatorname{ctg} \theta \right) \sin^l \theta \\ &= e^{i(l-1)\varphi} \left(-\frac{d}{d\theta} - l \operatorname{ctg} \theta \right) \frac{1}{\sin^l \theta} \sin^{2l} \theta \\ &= e^{i(l-1)\varphi} \left(\frac{l \cos \theta}{\sin^{l+1} \theta} - \frac{1}{\sin^l \theta} \frac{d}{d\theta} - \frac{l \operatorname{ctg} \theta}{\sin^l \theta} \right) \sin^{2l} \theta \\ &= e^{i(l-1)\varphi} \left(-\frac{1}{\sin^l \theta} \frac{d}{d\theta} \right) \sin^{2l} \theta \end{aligned}$$

$$= e^{i(l-1)\varphi} \frac{1}{\sin^{l-1} \theta} \frac{d}{d \cos \theta} \sin^{2l} \theta.$$

Наступний крок

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hat{L}^-}{\hbar} \right)^2 e^{i\varphi} \sin^l \theta &= \frac{\hat{L}^-}{\hbar} \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{\sin^{l-1} \theta} \frac{d \sin^{2l} \theta}{d \cos \theta} \\ &= e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{\sin^{l-1} \theta} \frac{d \sin^{2l} \theta}{d \cos \theta} \\ &= e^{i(l-2)\varphi} \left(-\frac{d}{d\theta} - (l-1) \operatorname{ctg} \theta \right) \frac{1}{\sin^{l-1} \theta} \frac{d \sin^{2l} \theta}{d \cos \theta} \\ &= e^{i(l-2)\varphi} \left[\frac{(l-1) \cos \theta}{\sin^{l-2} \theta} - \frac{1}{\sin^{l-1} \theta} \frac{d}{d\theta} - \frac{(l-1) \operatorname{ctg} \theta}{\sin^{l-1} \theta} \right] \frac{d \sin^{2l} \theta}{d \cos \theta} \\ &= e^{i(l-2)\varphi} \left(-\frac{1}{\sin^{l-1} \theta} \frac{d}{d\theta} \right) \frac{d \sin^{2l} \theta}{d \cos \theta} = \frac{e^{i(l-2)\varphi}}{\sin^{l-2} \theta} \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^2 \sin^{2l} \theta. \end{aligned}$$

Легко помітити закономірність, що дозволяє записати

$$\left(\frac{\hat{L}^-}{\hbar} \right)^{(l-m)} e^{i\varphi} \sin^l \theta = \frac{e^{im\varphi}}{\sin^m \theta} \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^{l-m} \sin^{2l} \theta.$$

Тому остаточно власна функція квадрата орбітального моменту кількості руху та його z -проекції у сферичних координатах

$$\begin{aligned} \langle \theta, \varphi | l, m \rangle &= \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{2(l-m)!}} \\ &\times \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sin^m \theta} \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^{l-m} \sin^{2l} \theta. \end{aligned}$$

Випишімо декілька перших функцій:

$$\langle \theta, \varphi | 0, 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$\langle \theta, \varphi | 1, 1 \rangle = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta,$$

$$\langle \theta, \varphi | 1, 0 \rangle = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

$$\langle \theta, \varphi | 1, -1 \rangle = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\varphi} \sin \theta.$$

Функції $\langle \theta, \varphi | l, m \rangle$ можна записати через приєднані поліноми Лежандра

$$\begin{aligned} P_l^m(\cos \theta) &= \sin^m \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^m P_l(\cos \theta) \\ &= \frac{(-)^l}{2^l l!} \sin^m \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^{l+m} \sin^{2l} \theta, \end{aligned}$$

де поліном Лежандра

$$P_l(\cos \theta) = \frac{(-)^l}{2^l l!} \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^l \sin^{2l} \theta.$$

Тепер

$$\langle \theta, \varphi | l, m \rangle = (-)^l \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} P_l^{-m}(\cos \theta).$$

Якщо врахувати, що

$$P_l^m(\cos \theta) = (-)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} P_l^{-m}(\cos \theta),$$

то остаточно:

$$\langle \theta, \varphi | l, m \rangle = (-)^{l+m} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta).$$

Ці функції з точністю до знака $(-)^l$ збігаються зі сферичними функціями $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, визначеними стандартно:

$$\langle \theta, \varphi | l, m \rangle = (-)^l Y_{l,m}(\theta, \varphi),$$

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = (-)^m \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta).$$

Як власні функції ермітових операторів сферичні функції є ортогональні між собою

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta Y_{l',m'}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta, \varphi) d\theta = \delta_{l',l} \delta_{m',m}.$$

Випишемо у явному вигляді сферичні функції для $l = 0, 1, 2, 3$:

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta,$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

$$Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \cos \theta \sin \theta,$$

$$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2 \theta,$$

$$Y_{3,0} = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta),$$

$$Y_{3,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} e^{\pm i\varphi} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta,$$

$$Y_{3,\pm 2} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2 \theta \cos \theta,$$

$$Y_{3,\pm 3} = \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} e^{\pm 3i\varphi} \sin^3 \theta.$$

Тепер декілька слів про перетворення знайдених функцій при операції інверсії, яка полягає в заміні (x, y, z) на $(-x, -y, -z)$. Цю операцію здійснює оператор інверсії \hat{I} . Легко бачити, що у сферичних координатах така операція еквівалентна заміні кутів θ, φ на $\pi - \theta, \varphi + \pi$. При цьому хвильова функція $\langle \pi - \theta, \varphi + \pi | l, m \rangle = (-)^l \langle \theta, \varphi | l, m \rangle$. Отже, при операції інверсії хвильова функція для парних значень l не змінює знака, а для непарних дістає множник (-1) , тобто хвильова функція є парною або непарною. Якщо оператор інверсії комутує з гамільтоніаном, тобто потенціальна енергія $U(x, y, z) = U(-x, -y, -z)$, то ця властивість хвильової функції зберігається. У цьому випадку говорять про закон збереження парності. Операцію інверсії можна розглядати як операцію повороту навколо осі z на кут π з наступним дзеркальним відображенням у площині xOy . Оскільки від поворотів не змінюються властивості фізичних систем, а інтуїція та повсякденний досвід нам підказують, що у дзеркалі закони також не змінюються, то закон збереження парності має абсолютний характер, як, наприклад, закон збереження енергії. Тобто “ліве” і “праве” в природі є еквівалентними. Однак тут інтуїція нас підводить — цей закон порушується для слабких взаємодій (див. наступний параграф)².

§ 35. Спін

Півцілі значення квантового числа, що визначає квадрат кутового моменту, як ми бачили, не реалізуються при орбітальному русі частинки. Децимація півцілих значень j — це наслідок однозначності хвильової функції частинки при повних поворотах. Якщо “сісти” на частинку, тобто розглядати її в системі координат, у якій вона як ціле не рухається, то її імпульс, а отже, і момент імпульсу, дорівнюють нулеві. Момент кількості руху частинки,

²Л. Пастер у 1848 році зауважив відсутність симетрії “правого” і “лівого” на деяких органічних сполуках біологічних структур. Однак такі штучно синтезовані сполуки відтворюють цю симетрію. Причина, отже, полягає не у фізичних законах, зокрема, її не можна приписати електромагнітним взаємодіям, які відповідають за структуру молекул, а в тому, що з самого Початку або були синтезовані лише “ліві” структури, або в процесі еволюції вони флюктуаційно виявились у вигідніших умовах, а “праві” зникли, що й спостерігаємо сьогодні. Ще одним доказом цього є те, що первісні художники для наскельних малюнків брали за графарет свою руку, переважно ліву, тобто контури наводили правою.

зв'язаний з її рухом у просторі, як ми вже зазначали, називають орбітальним моментом. У цій системі координат частинка може мати лише “внутрішній” момент кількості руху. Цей внутрішній, або “власний”, момент імпульсу частинки називають її спіном. Механізм формування власного моменту кількості руху елементарних частинок невідомий. Ще Р. Кроніг розглядав власний механічний момент електрона як обертання твердого тіла навколо осі. Однак, за порадою В. Паулі, В. Гайзенберга і Г. А. Крамерса, він відкинув цю модель через те, що лінійна швидкість поверхні такої дзиги була більшою, ніж швидкість світла. Пізніше, у 1925 році, це уявлення знову ввійшло до розгляду завдяки С. Гаудсмітові та Дж. Уленбекові, які висловили припущення про наявність в електрона власного моменту кількості руху. У квантову механіку спінів увів у 1927 році В. Паулі³.

Уважається, що спіни елементарних частинок є такою ж властивістю, як, наприклад, їхній заряд. Частинка може мати спіни, рівний нулеві, $j = 0$ — це мезони, а зі складних частинок — ядро ${}^4\text{He}$, атом ${}^4\text{He}$ та інші. Про частинку, квадрат моменту кількості руху якої визначається числом $j = 1/2$, говорять, що її спіни дорівнює “одній другій”. Під цим розуміють максимальне значення проєкції спіну на вісь z в одиницях \hbar . Спіни $\hbar/2$ мають такі елементарні частинки, як електрон, протон, нейтрон, мюон, нейтрино та інші, а зі складних частинок — атом ${}^3\text{He}$, наприклад.

Установимо вигляд матриць компонент оператора спіну для випадку $j = 1/2$, використовуючи результати §33. Пригадаймо, що матриця його z -компоненти є діагональною:

$$\langle j', m' | \hat{J}_z | j, m \rangle = \hbar m \delta_{j'j} \delta_{m'm}.$$

³“Один філософ вештався завжди там, де гралися діти. Як побачив хлопця з дзигією, відразу насторожувався. І щойно дзига починала крутитися, філософ біг до неї, щоб ушіймати. Він не звертав уваги на те, що діти кричать і гонять його від іграшки, і, вхопивши дзигу, поки вона ще крутиться, був щасливий, але лише одну мить, потім кидав її на землю й ішов геть. Власне, він вірив, що пізнання кожної дрібниці, як-от, наприклад, дзиги, що крутиться, вистачає, щоб розуміти взагалі все... І завжди, бачивши, як готуються запустити дзигу, він був охоплений надією, що тепер йому пощастить, ...”

Франц Кафка. Перетворення.
Оповідання у перекладі Івана Кошелівця.
Літературна агенція “Піраміда”. Львів, 2005.

Оскільки $m = 1/2, -1/2$, то матриця цього оператора

$$\hat{J}_z = \begin{pmatrix} \hbar/2 & 0 \\ 0 & -\hbar/2 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Пригадаймо далі, що ненульові значення матричних елементів оператора \hat{J}^+

$$\langle j, m + 1 | \hat{J}^+ | j, m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}.$$

Тому:

$$\langle 1/2, 1/2 | \hat{J}^+ | 1/2, -1/2 \rangle = \hbar,$$

$$\langle 1/2, -1/2 | \hat{J}^+ | 1/2, 1/2 \rangle = 0,$$

$$\langle 1/2, -1/2 | \hat{J}^+ | 1/2, -1/2 \rangle = 0.$$

Отже,

$$\hat{J}^+ = \begin{pmatrix} 0 & \hbar \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix},$$

а спряжений оператор

$$\hat{J}^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \hbar & 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

За означенням, $\hat{J}^\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$, тому

$$\hat{J}_x = \frac{\hat{J}^+ + \hat{J}^-}{2}, \quad \hat{J}_y = \frac{\hat{J}^+ - \hat{J}^-}{2i}.$$

Звідси знаходимо

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\begin{aligned} \hat{J}_y &= \frac{\hbar}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} - \frac{\hbar}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Оператор $\hat{\mathbf{J}}$ можемо записати в такому вигляді:

$$\hat{\mathbf{J}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}},$$

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} = i\hat{\sigma}_x + j\hat{\sigma}_y + k\hat{\sigma}_z,$$

де матриці Паулі

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Легко переконатись, що алгебра цих операторів така:

$$\hat{\sigma}_x^2 = 1, \quad \hat{\sigma}_y^2 = 1, \quad \hat{\sigma}_z^2 = 1,$$

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = i\hat{\sigma}_z, \quad \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = i\hat{\sigma}_y, \quad \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_x.$$

Щодо позначень, то звернемо увагу на те, що оператор власного моменту імпульсу частинки часто позначають через $\hat{\mathbf{s}}$, а квантове число j — через s :

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}.$$

Зауважимо, що матриці Паулі разом з одиничною матрицею \hat{I} утворюють повний набір. Це означає, що будь-який оператор \hat{f} , який зображається матрицею другого порядку,

$$\hat{f} = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{pmatrix},$$

можна представити у вигляді лінійної комбінації

$$\hat{f} = a\hat{\sigma}_x + b\hat{\sigma}_y + c\hat{\sigma}_z + d\hat{I},$$

$$a = \frac{f_{12} + f_{21}}{2}, \quad b = \frac{f_{21} - f_{12}}{2i}, \quad c = \frac{f_{11} - f_{22}}{2}, \quad d = \frac{f_{11} + f_{22}}{2}.$$

Цей вираз фактично є так званим кватерніоном Гамільтона⁴.

Знайдемо власні функції операторів \hat{J}_z та \hat{J}^2 . Для основного стану $|j, m\rangle = |1/2, 1/2\rangle$ маємо рівняння

$$\hat{J}^+ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = 0.$$

⁴Видатний ірландський математик Вільям Рован Гамільтон (1805–1865) намагався знайти нову систему комплексних чисел з такою ж наочною геометричною інтерпретацією, як для звичайних комплексних чисел на площині. Це привело його в 1843 році до винайдення кватерніонів — чотиричленних комплексних чисел $t + ix + jy + kz$, де основні одиниці i, j, k підкорені таким умовам:

$$\begin{aligned} i^2 &= j^2 = k^2 = -1, \\ ij &= k, & ki &= j, & jk &= i, \\ ji &= -k, & ik &= -j, & kj &= -i. \end{aligned}$$

Величину t Гамільтон назвав скалярною частиною кватерніона, а $ix + jy + kz$ — векторною. Кватерніони займали виняткове місце в математичній творчості Гамільтона. Він та його школа вірили в універсальне значення теорії кватерніонів, що викликало нерозуміння та спротив у математичному світі.

Легко зауважити, що основні одиниці є матрицями Паулі, які помножені на $-\sqrt{-1}$:

$$i = -\sqrt{-1} \hat{\sigma}_x, \quad j = -\sqrt{-1} \hat{\sigma}_y, \quad k = -\sqrt{-1} \hat{\sigma}_z.$$

Отже, кватерніон можна зобразити як $t - \sqrt{-1}(x\hat{\sigma}_x + y\hat{\sigma}_y + z\hat{\sigma}_z)$. Цим і визначається місце та роль кватерніонів у математиці.

У матричній формі цей кет-вектор

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix},$$

а рівняння для нього:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = 0.$$

Звідси $\beta = 0$, а з умови нормування

$$(\alpha^* \beta^*) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1,$$

знаходимо, що $|\alpha|^2 = 1$. Оскільки хвильову функцію визначаємо з точністю до фазового множника, то, не зменшуючи загальності, покладемо $\alpha = 1$. Отже,

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Ця хвильова функція описує стан, у якому проекція спіну на вісь z дорівнює $\hbar/2$. Часто її позначають скорочено як

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

і говорять, що вона описує стан “спін уверх”. Із загальної формули знаходимо хвильову функцію, яка описує стан “спін униз”

$$\begin{aligned} |\downarrow\rangle &= \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\hat{J}^-}{\hbar} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Отже,

$$|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Знайдемо явні вирази для операторів повороту. Почнемо з

$$\begin{aligned} \hat{R}_\varphi^z &= e^{i\frac{\hat{J}_z}{\hbar}\varphi} = e^{i\frac{\varphi}{2}\hat{\sigma}_z} \\ &= \hat{I} + i\frac{\varphi}{2}\hat{\sigma}_z + \left(\frac{i\varphi}{2}\right)^2 \frac{1}{2!}\hat{\sigma}_z^2 + \left(\frac{i\varphi}{2}\right)^3 \frac{1}{3!}\hat{\sigma}_z^3 + \dots \\ &= \hat{I} \left(1 + \frac{1}{2!}\left(\frac{i\varphi}{2}\right)^2 + \frac{1}{4!}\left(\frac{i\varphi}{2}\right)^4 + \dots\right) \\ &+ \hat{\sigma}_z \left(\frac{i\varphi}{2} + \left(\frac{i\varphi}{2}\right)^3 \frac{1}{3!} + \dots\right) = \hat{I} \cos \frac{\varphi}{2} + i\hat{\sigma}_z \sin \frac{\varphi}{2} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cos \frac{\varphi}{2} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} i \sin \frac{\varphi}{2} = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\varphi}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Матриця \hat{R}_φ^z , як і \hat{J}_z , є діагональною.

Аналогічно

$$\hat{R}_\theta^y = \hat{I} \cos \frac{\theta}{2} + i\hat{\sigma}_y \sin \frac{\theta}{2},$$

або

$$\hat{R}_\theta^y = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} \\ -\sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}.$$

Нарешті

$$\hat{R}_\alpha^x = \hat{I} \cos \frac{\alpha}{2} + i\sigma_x \sin \frac{\alpha}{2},$$

$$\hat{R}_\alpha^x = \begin{pmatrix} \cos \frac{\alpha}{2} & i \sin \frac{\alpha}{2} \\ i \sin \frac{\alpha}{2} & \cos \frac{\alpha}{2} \end{pmatrix}.$$

Як ілюстрацію застосування знайдених виразів розглянемо розпад Λ^0 частинок. Цей розпад є прикладом безлептонного розпаду адронів за рахунок слабкої взаємодії. Розглянемо реакції утворення і розпаду Λ^0 -частинки та K^0 -мезона:

$$\pi^- + p \rightarrow \Lambda^0 + K^0,$$

$$\Lambda^0 \rightarrow p + \pi^-,$$

$$K^0 \rightarrow \pi^+ + \pi^-.$$

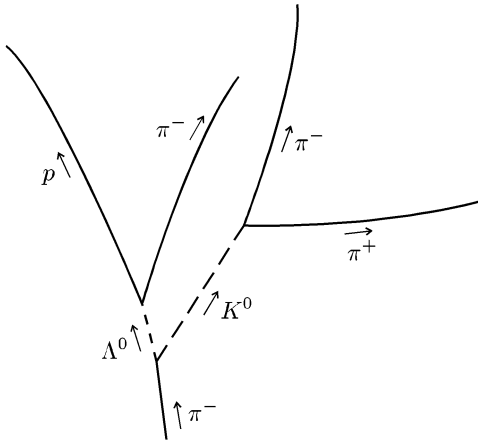


Рис. 36. Утворення і безлептонний розпад Λ^0 -частинки та K^0 -мезона. Стрілками позначено напрямки руху частинок.

Схематично ці реакції зображені на рис. 36. Суцільні лінії — це сліди заряджених частинок у бульбашковій камері, штрихові лінії — шлях нейтральних частинок Λ^0 та K^0 , які не залишають слідів.

Перша реакція — це народження Λ^0 -частинки та K^0 -мезона на протоні в бульбашковій камері з рідким воднем під дією π^- -мезона. Вона є прикладом сильних взаємодій. Розпади Λ^0 - та K^0 -частинок відбуваються завдяки слабкій взаємодії. Зосередимо увагу на розпаді Λ^0 -частинки в системі центра мас (див. рис. 37).

Нехай її спин, який дорівнює $1/2$, напрямлений уверх уздовж осі z . Оскільки піон — частинка безспінова, то із закону збереження моменту кількості руху після розпаду спин протона, рівний $1/2$, також напрямлений уверх. Нехай амплітуда імовірності такого розпаду дорівнює a . Якщо спин Λ^0 -частинки напрямлений униз, то і спин протона після розпаду буде напрямлений униз. Приймаємо, що амплітуда цього процесу дорівнює b . Поставимо питання: яка ймовірність того, що протон вилетить під кутом θ до осі z ? Для цього подіємо на хвильову функцію Λ^0 -частинки

$$|\Lambda^0\rangle = |\uparrow\rangle$$

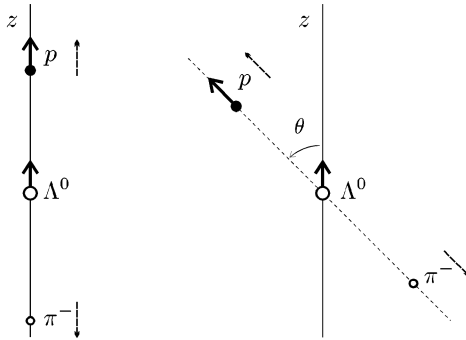


Рис. 37. Розпад Λ^0 -частинки в системі центра мас. Суцільними стрілками позначено напрямки спінів частинок, а штрихованими — напрямки імпульсів частинок.

оператором повороту навколо осі y на кут θ :

$$\begin{aligned} |\Lambda^0\rangle' &= \hat{R}_\theta^y |\Lambda^0\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} \\ -\sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ -\sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \sin \frac{\theta}{2} \\ &= |\uparrow\rangle \cos \frac{\theta}{2} - |\downarrow\rangle \sin \frac{\theta}{2}. \end{aligned}$$

Звідси випливає, що амплітуда ймовірності вильоту протона зі спіном уверх під кутом θ дорівнює $a \cos \frac{\theta}{2}$, а амплітуда ймовірності того, що протон вилітає під кутом θ зі спіном униз, дорівнює $(-b) \sin \frac{\theta}{2}$. Отже, повна ймовірність того, що протон вилітає під кутом θ до осі z ,

$$w(\theta) = |a|^2 \cos^2 \frac{\theta}{2} + |b|^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

Після елементарних перетворень

$$w(\theta) = A(1 + B \cos \theta),$$

де

$$A = \frac{|a|^2 + |b|^2}{2}, \quad B = \frac{|a|^2 - |b|^2}{|a|^2 + |b|^2}.$$

Ця формула визначає кутовий розподіл протонів у реакції розпаду Λ^0 -частинки. Експериментально виміряний коефіцієнт $B = -0.63$. Оскільки величина $B \neq 0$, маємо порушення закону збереження парності. Справді, розпад Λ^0 -частинки зі спіном униз — це є просто дзеркальне відображення її розпаду зі спіном уверх (див. рис. 38).

Нагадаємо, що при такому дзеркальному відображенні полярні вектори, якими є імпульси частинок, не змінюють своїх напрямків, а аксіальні вектори, якими є спіни частинок, змінюють свої напрямки на протилежні. Якщо вектори напрямлені перпендикулярно до дзеркала, то напрямком змінюють полярні вектори, а

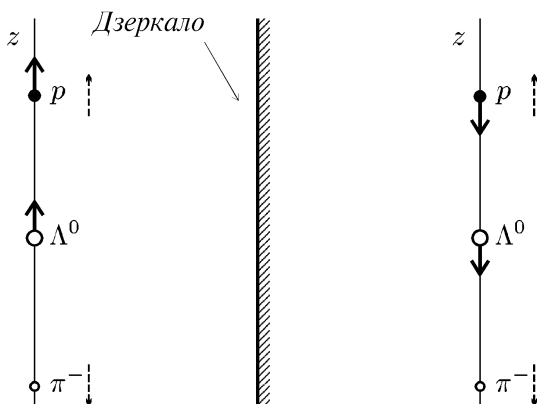


Рис. 38. Стани “спін уверх” та “спін униз” є дзеркально відображеними.

аксіальні вектори не змінюють. Здавалось би, що амплітуда розпаду Λ^0 -частинки в дзеркалі також за величиною дорівнює a і відповідні ймовірності є рівними, $|a|^2 = |b|^2$. Однак, як бачимо, експеримент свідчить про інше. Симетрії “лівого” і “правого” не існує. Чи означає це, що в дзеркалі закони є іншими? Ні. Просто ми не врахували, що Природа бачить себе в дзеркалі не лише з протилежними спінами частинок, а ще й з протилежними “зарядами”: електричними, баріонними, лептонними, а також дивністю. Отже, фізичні закони при цьому не змінюються, якщо, крім операції інверсії P , здійснити операцію зарядового спряження, тобто зміну всіх знаків “зарядів” на протилежні. Це так звана CP -інваріантність⁵.

⁵Як відомо, Нарцис закохався в своє відображення у воді, і видається саме тому, що не пов’язував його виникнення із собою. Тобто він закохався не в себе, а в когось іншого — боги тим і скарали вродливого юнака за зневажену любов нимфи Ехо, що не сказала йому ні про CP -інваріантність, ні про багатовимірність простору, яка, можливо, розв’яже проблему і з K_L^0 -мезоном (див. § 3, Приклад 4), в розпадах якого CP -інваріантність порушується. . .

Стародавні греки не мали сумніву, що світ у дзеркалі є іншим. Легендарний Персей відтяв голову Медузі Горгоні, користуючись мідним щитом, як дзеркалом, аби уникнути прямого погляду на неї, від якого люди і звіри кам’яніли. Виходить, Персей бачив у дзеркалі свого щита іншу істоту, яка вже не мала такої страхітливої сили.

§ 36. Матриці операторів повороту для $j = 1$

Обчислимо в явному вигляді матриці операторів проекцій моменту кількості руху та матриці операторів повороту для випадку, коли момент кількості руху дорівнює \hbar . Вони мають цілу низку цікавих застосувань в атомній та ядерній фізиці. Наприклад, власний момент імпульсу (або спіні), рівний одиниці, має ядро важкого ізотопу водню (дейтрон в основному стані). Спін, рівний одиниці, має також фотон, хоча z -компонента спіну фотона набуває лише два значення, а не три. Це пов'язано з тим, що для частинок із масою спокою, рівною нулеві, існує виділена вісь у просторі, яка вказує напрямком їх руху зі швидкістю світла.

Із загального виразу для ненульових матричних елементів $\langle j, m + 1 | \hat{J}^+ | j, m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}$, $j = 1$, $m = 1, 0, -1$ знаходимо

$$\hat{J}^+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \hbar \sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Очевидно, що

$$\hat{J}^- = \hbar \sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Оскільки

$$\hat{J}_x = \frac{\hat{J}^+ + \hat{J}^-}{2}, \quad \hat{J}_y = \frac{\hat{J}^+ - \hat{J}^-}{2i},$$

то

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{J}_y = \frac{i\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Діагональна матриця z -компоненти:

$$\hat{J}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Оператор повороту навколо осі z :

$$\begin{aligned} \hat{R}_\varphi^z &= e^{i\varphi \hat{J}_z / \hbar} \\ &= \hat{I} + \frac{i\varphi}{\hbar} \hat{J}_z + \frac{1}{2!} \left(\frac{i\varphi}{\hbar} \right)^2 \hat{J}_z^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{i\varphi}{\hbar} \right)^3 \hat{J}_z^3 + \dots \end{aligned}$$

Оскільки

$$\hat{J}_z^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$(\hat{J}_z / \hbar)^3 = \hat{J}_z / \hbar,$$

то виписаний ряд згортається і

$$\begin{aligned} \hat{R}_\varphi^z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cos \varphi + \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} i \sin \varphi + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \varphi + i \sin \varphi & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \varphi - i \sin \varphi \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Отже,

$$\hat{R}_\varphi^z = \begin{pmatrix} e^{i\varphi} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\varphi} \end{pmatrix}.$$

Оператор повороту навколо осі y

$$\begin{aligned}\hat{R}_\theta^y &= e^{i\theta\hat{J}_y/\hbar} \\ &= \hat{I} + i\theta\frac{\hat{J}_y}{\hbar} + \frac{1}{2!}(i\theta)^2\left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^2 + \frac{1}{3!}(i\theta)^3\left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^3 + \dots,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^2 &= \left(\frac{i}{\sqrt{2}}\right)^2 \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Отже,

$$\hat{J}_y^2 = \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Далі

$$\begin{aligned}\left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^3 &= \frac{i}{\sqrt{2}}\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Отже,

$$\left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^3 = \frac{\hat{J}_y}{\hbar}.$$

Очевидно, що

$$\left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^4 = \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^3 \frac{\hat{J}_y}{\hbar} = \frac{\hat{J}_y}{\hbar} \frac{\hat{J}_y}{\hbar} = \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^2,$$

тому

$$\begin{aligned} \hat{R}_\theta^y &= \hat{I} + i\theta \frac{\hat{J}_y}{\hbar} + \frac{1}{2!} (i\theta)^2 \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^2 \\ &+ \frac{1}{3!} (i\theta)^3 \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^3 + \frac{1}{4!} (i\theta)^4 \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^4 + \dots \\ &= \hat{I} + \frac{\hat{J}_y}{\hbar} i \sin \theta + \left(\frac{\hat{J}_y}{\hbar}\right)^2 (\cos \theta - 1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &- \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\cos \theta - 1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

і остаточно

$$\hat{R}_\theta^y = \begin{pmatrix} \frac{1+\cos \theta}{2} & \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} & \frac{1-\cos \theta}{2} \\ -\frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} & \cos \theta & \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \\ \frac{1-\cos \theta}{2} & -\frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} & \frac{1+\cos \theta}{2} \end{pmatrix}.$$

Оператор повороту навколо осі x

$$\hat{R}_\alpha^x = e^{i\alpha \hat{J}_x / \hbar}$$

$$= \hat{I} + i\alpha \frac{\hat{J}_x}{\hbar} + \frac{(i\alpha)^2}{2!} \left(\frac{\hat{J}_x}{\hbar} \right)^2 + \frac{(i\alpha)^3}{3!} \left(\frac{\hat{J}_x}{\hbar} \right)^3 + \dots,$$

$$\hat{J}_x^2 = \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hat{J}_x}{\hbar} \right)^3 &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

тобто

$$\left(\frac{\hat{J}_x}{\hbar} \right)^3 = \left(\frac{\hat{J}_x}{\hbar} \right).$$

Тепер

$$\begin{aligned} \hat{R}_\alpha^x &= \hat{I} + \left(i\alpha + \frac{(i\alpha)^3}{3!} + \dots \right) \frac{\hat{J}_x}{\hbar} + \left(\frac{(i\alpha)^2}{2!} + \frac{(i\alpha)^4}{4!} + \dots \right) \left(\frac{\hat{J}_x}{\hbar} \right)^2 \\ &= \hat{I} + \frac{\hat{J}_x}{\hbar} i \sin \alpha + \left(\frac{\hat{J}_x}{\hbar} \right)^2 (\cos \alpha - 1) \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{i \sin \alpha}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\cos \alpha - 1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Нарешті,

$$\hat{R}_\alpha^x = \begin{pmatrix} \frac{1 + \cos \alpha}{2} & \frac{i \sin \alpha}{\sqrt{2}} & \frac{\cos \alpha - 1}{2} \\ \frac{i \sin \alpha}{\sqrt{2}} & \cos \alpha & \frac{i \sin \alpha}{\sqrt{2}} \\ \frac{\cos \alpha - 1}{2} & \frac{i \sin \alpha}{\sqrt{2}} & \frac{1 + \cos \alpha}{2} \end{pmatrix}.$$

Відзначимо ще одну цікаву властивість квадратів проекцій моменту імпульсу $\hat{J}_x^2, \hat{J}_y^2, \hat{J}_z^2$ для нашого конкретного випадку $j = 1$. Використовуючи знайдені явні вирази цих матриць, легко перевірити, що результати їхніх попарних добутків не залежать від порядку множників. Тобто ці оператори комутують між собою:

$$[\hat{J}_i^2, \hat{J}_j^2] = 0, \quad i, j = (x, y, z).$$

Отже, можна одночасно вимірювати квадрати кожної з компонент моменту імпульсу, якщо повний момент дорівнює \hbar . Причому оскільки кожна з проекцій набуває значення $(-\hbar, 0, \hbar)$, то її квадрат може дорівнювати нулеві або \hbar^2 . Тому якщо взяти до уваги, що $\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = 2\hbar^2$, то при нульовому значенні квадрата однієї з проекцій кожен з двох інших дорівнюватиме \hbar^2 .

§ 37. Квантове обертання твердого тіла

Класична частинка, що вільно рухається поверхнею сфери радіуса a , має кінетичну енергію $E = \mathbf{L}^2/2I$, де \mathbf{L} — класичний момент імпульсу, $I = ma^2$ — момент інерції. Цей вираз визначає й енергію обертового руху двох жорстко зв'язаних частинок. У квантовому випадку відповідний оператор енергії такої системи, яку називають ротатором, отримуємо заміною \mathbf{L} на оператор моменту імпульсу:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}.$$

Цей гамільтоніан описує обертання таких лінійних молекул, як $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{Cl}_2$, а також CO, HCl (див. рис. 39).



Рис. 39. Лінійні молекули.

Рівні енергії ротатора визначаються, як бачимо, власними значеннями квадрата орбітального моменту кількості руху

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1),$$

$l = 0, 1, 2, \dots$ Енергія не залежить від квантового числа m , яке визначає проекцію моменту імпульсу: маємо $(2l+1)$ -кратне виродження.

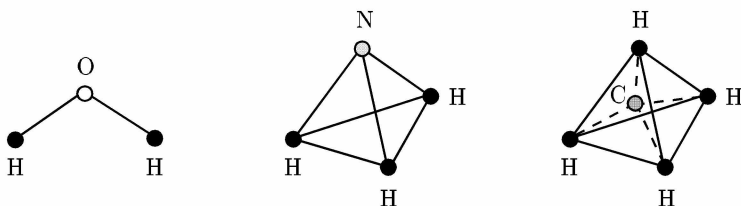


Рис. 40. Багатоатомні молекули.

Обертova енергія складніших об'єктів, як наприклад, молекул H_2O , NH_3 , CH_4 (див. рис. 40), також визначається через власні значення квадрата моменту кількості руху та його проекцій, якщо розглядати обертання таких молекул як обертання твердого тіла з жорстко закріпленими атомами. Модель такої дзиґи описує й обертові ступені вільності атомних ядер. У загальному випадку обертова енергія твердого тіла визначається гамільтоніаном, що отримується з класичного виразу для енергії, записаної в системі координат, осі якої напрямлені вздовж головних осей інерції твердого тіла і обертаються разом з ним:

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_1^2}{2I_1} + \frac{\hat{J}_2^2}{2I_2} + \frac{\hat{J}_3^2}{2I_3},$$

де I_1, I_2, I_3 — головні моменти інерції. Виявляється, що переставні співвідношення для компонент моменту кількості руху $\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{J}_3$ в системі координат, яка обертається, відрізняються від правил комутації в нерухомій системі лише знаком у правій частині, що не змінює знайдених матричних елементів та власних значень для компонент операторів обертового моменту. Виписаний гамільтоніан описує, зрозуміло, не лише внесок орбітального моменту кількості руху, а містить і внутрішній момент, як наприклад, спин ядра. У загальному випадку власні значення такого гамільтоніана виписати неможливо, хоча для кожного конкретного значення квантового числа j таку задачу розв'язати доволі просто.

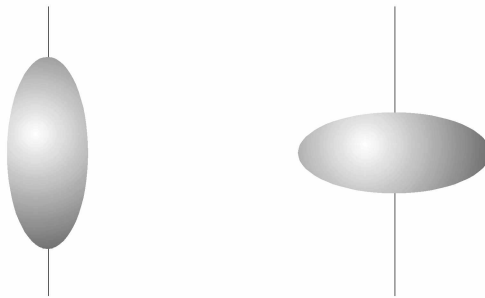


Рис. 41. Аксіально симетричні атомні ядра.

Для повністю симетричної дзиги, коли $I_1 = I_2 = I_3$,

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I_1} j(j+1).$$

Прикладом може бути молекула метану CH_4 .

Неважко обчислити рівні енергії обертового руху і для випадку симетричної дзиги

$$I_1 = I_2 \neq I_3.$$

Справді, гамільтоніан

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_1^2}{2I_1} + \frac{\hat{J}_2^2}{2I_2} + \frac{\hat{J}_3^2}{2I_3} = \frac{\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2}{2I_1} + \frac{\hat{J}_3^2}{2I_3} - \frac{\hat{J}_3^2}{2I_1}$$

$$= \frac{j^2}{2I_1} + \frac{j_3^2}{2} \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1} \right),$$

а рівні енергії

$$E_{j,m} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I_1} + \frac{\hbar^2 m^2}{2} \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1} \right).$$

У порівнянні з повністю симетричною дзигією тут виродження частково знімається. Значення енергії збігаються для тих квантових чисел m , які відрізняються лише знаком. Тому рівні енергії при $m \neq 0$ є двократно виродженими.

Приклад. Рівні енергії асиметричної дзиги при $j = 1$. Використаймо обчислені у §36 матриці квадратів проєкцій моменту кількості руху і знайдімо матрицю гамільтоніана:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{J}_1^2}{2I_1} + \frac{\hat{J}_2^2}{2I_2} + \frac{\hat{J}_3^2}{2I_3} = \frac{1}{2I_1} \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &+ \frac{1}{2I_2} \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2I_3} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & 0 & B \\ 0 & C & 0 \\ B & 0 & A \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} A &= \hbar^2 \left(\frac{1}{4I_1} + \frac{1}{4I_2} + \frac{1}{2I_3} \right), \\ B &= \hbar^2 \left(\frac{1}{4I_1} - \frac{1}{4I_2} \right), \\ C &= \hbar^2 \left(\frac{1}{2I_1} + \frac{1}{2I_2} \right). \end{aligned}$$

Секулярне рівняння для визначення рівнів енергії

$$\begin{vmatrix} A - E & 0 & B \\ 0 & C - E & 0 \\ B & 0 & A - E \end{vmatrix} = 0$$

є кубічним рівнянням

$$(C - E) [(A - E)^2 - B^2] = 0,$$

розв'язки якого:

$$\begin{aligned} E_1 &= C = \hbar^2 \left(\frac{1}{2I_1} + \frac{1}{2I_2} \right), \\ E_2 &= A + B = \hbar^2 \left(\frac{1}{2I_1} + \frac{1}{2I_3} \right), \\ E_3 &= A - B = \hbar^2 \left(\frac{1}{2I_2} + \frac{1}{2I_3} \right). \end{aligned}$$

Цей результат можна було отримати без будь-яких обчислень, лише дивлячись на гамільтоніан. Справді, ми знаємо, що для $j = 1$ квадрати проекцій моменту імпульсу одночасно можуть набувати значень 0 або \hbar^2 , причому їхня сума дорівнює $2\hbar^2$. Тобто, якщо, наприклад, квадрат третьої компоненти дорівнює нулеві, то два інші дорівнюють \hbar^2 кожен, і з вигляду гамільтоніана отримуємо власне значення E_1 . Якщо нулеві дорівнює квадрат другої компоненти, то маємо E_2 , і нарешті, при нульовому власному значенні оператора \hat{J}_1^2 знаходимо енергію E_3 .

§ 38. Ядерний квадрупольний резонанс

Взаємодія системи “атомне ядро + електричні заряди” з електромагнітним полем, яка викликає квантові переходи між станами з різною орієнтацією електричного квадрупольного моменту ядра щодо оточуючих зарядів, у спектроскопії має назву ядерного квадрупольного резонансу (ЯКР). Явище ЯКР відіграло важливу роль і в розвитку самої квантової механіки, і в прикладних задачах атомної фізики, фізики ядра та фізики твердого тіла. Розрахунок енергетичних рівнів у цій задачі є чудовою ілюстрацією теорії моменту кількості руху.

Енергетичні рівні атома та його структура визначаються кулонівською взаємодією ядра з електронами. Головною є електростатична взаємодія з ядром як з точковим зарядом. Оскільки ядро має структуру, то це лише перший член розкладу електростатичної енергії за мультипольними взаємодіями. Другий член, що визначається електричним дипольним моментом ядра, дорівнює нулеві внаслідок того, що центр мас ядра збігається з центром його заряду і дипольний момент дорівнює нулеві. Наступний доданок мультипольного розкладу, який визначається квадрупольним моментом ядра, як відомо, має вигляд:

$$\Delta E = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta},$$

де тензор квадрупольного моменту ядра

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_p |e| \left(3x_p^\alpha x_p^\beta - r_p^2 \delta_{\alpha\beta} \right).$$

Підсумовування тут відбувається за протонами ядра, декартові координати яких відносно центра мас позначені через x_p^α , $\alpha = 1, 2, 3$; $r_p^2 = (x_p^1)^2 + (x_p^2)^2 + (x_p^3)^2$. Ми також будемо вживати позначення $\alpha = x, y, z$. Тензор градієнта електричного поля

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial X^\alpha \partial X^\beta},$$

$V = V(\mathbf{R})$ — потенціал поля в центрі ядра, створеного зарядами, що його оточують; $\mathbf{R} = (X^1, X^2, X^3)$ — координати центра мас ядра. Ця квадрупольна взаємодія залежить від орієнтації квадрупольного моменту ядра відносно оточуючих зарядів і може розглядатись як незначне збурення до енергії взаємодії з ядром як точковим зарядом (див. рис. 42).

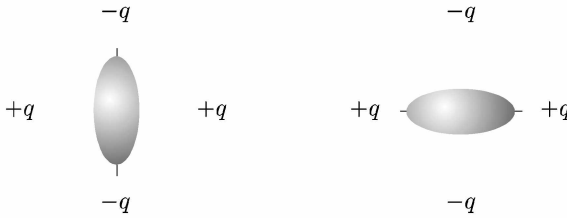


Рис. 42. Різні орієнтації ядер щодо оточуючих зарядів (q — величина заряду).

Перейдемо до квантовомеханічного опису. Хвильова функція ядра описує як його орієнтаційні ступені вільності, тобто рух як цілого, так і внутрішні властивості. Нас цікавитимуть саме орієнтаційні рухи ядра, які є “повільними” на фоні швидких рухів нейтронів і протонів у ядрі. Тому виконаємо усереднення тензора квадрупольного моменту за внутрішніми ступенями вільності: $Q_{\alpha\beta} \rightarrow \langle Q_{\alpha\beta} \rangle$. Цей усереднений тензор повинен, по-перше, залежати лише від величин, що характеризують ядро як ціле, а по-друге, також мати властивості тензора. Єдиним вектором, що залишається після такого усереднення і який визначає орієнтацію ядра

у просторі, є його момент кількості руху. Тому тензорний характер величини $\langle Q_{\alpha\beta} \rangle$ можна створити за допомогою компонент моменту кількості руху J_α , які при квантовомеханічному описі замінюємо на оператори \hat{J}_α . Отже, оператор квадрупольного моменту

$$\hat{Q}_{\alpha\beta} = \text{const} \times \left\{ 3 \frac{\hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta + \hat{J}_\beta \hat{J}_\alpha}{2} - \hat{J}^2 \delta_{\alpha\beta} \right\}.$$

Його тензорна структура віддзеркалює вихідну структуру $Q_{\alpha\beta}$, а з урахуванням того, що оператори \hat{J}_α між собою не комутують, тут узята півсума їхніх добутків. Міркування, які привели нас до виразу для $\hat{Q}_{\alpha\beta}$, становлять зміст так званої теореми Вігнера–Еккарта.

Квадрупольним моментом ядра прийнято називати величину

$$Q = \langle j, j | \hat{Q}_{zz} | j, j \rangle,$$

що є діагональним матричним елементом zz -компоненти тензора $\hat{Q}_{\alpha\beta}$, розрахованого на хвильовій функції з максимальною проекцією моменту імпульсу $m = j$. З урахуванням явного вигляду оператора квадрупольного моменту маємо

$$Q = \text{const} \times \langle j, j | 3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2 | j, j \rangle = \text{const} \times [3j^2 - j(j+1)] \hbar^2,$$

$$Q = \text{const} \times j(2j-1)\hbar^2.$$

Зауважуємо, що квадрупольний момент ядра $Q = 0$, якщо $j = 0$ або $j = 1/2$. У цьому випадку явище ЯКР відсутнє. Сталу, яка входить в означення тензора $\hat{Q}_{\alpha\beta}$, виразимо через величину Q :

$$\text{const} = \frac{Q}{\hbar^2 j(2j-1)}.$$

Гамільтоніан нашої задачі

$$\hat{H} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \hat{Q}_{\alpha\beta}.$$

Симетричний тензор $V_{\alpha\beta}$ можна привести до діагонального вигляду

$$V_{\alpha\beta} = V_{\alpha\alpha}\delta_{\alpha\beta}.$$

Після чого

$$\hat{H} = \frac{Q}{6\hbar^2 j(2j-1)} \times \left\{ V_{xx}(3\hat{J}_x^2 - \hat{J}^2) + V_{yy}(3\hat{J}_y^2 - \hat{J}^2) + V_{zz}(3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2) \right\}.$$

Очевидно, що електростатичний потенціал V задовольняє рівняння Лапласа:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0.$$

Скориставшись цим, перетворимо в гамільтоніані вираз у фігурних дужках:

$$\begin{aligned} & V_{xx}(3\hat{J}_x^2 - \hat{J}^2) + V_{yy}(3\hat{J}_y^2 - \hat{J}^2) + V_{zz}(3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2) \\ &= \frac{V_{xx} + V_{yy}}{2}(3\hat{J}_x^2 - \hat{J}^2) + \frac{V_{xx} - V_{yy}}{2}(3\hat{J}_x^2 - \hat{J}^2) \\ &+ \frac{V_{yy} + V_{xx}}{2}(3\hat{J}_y^2 - \hat{J}^2) + \frac{V_{yy} - V_{xx}}{2}(3\hat{J}_y^2 - \hat{J}^2) + V_{zz}(3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2) \\ &= -\frac{V_{zz}}{2}(3\hat{J}_x^2 - \hat{J}^2) + \frac{V_{xx} - V_{yy}}{2}(3\hat{J}_x^2 - \hat{J}^2) \\ &- \frac{V_{zz}}{2}(3\hat{J}_y^2 - \hat{J}^2) + \frac{V_{yy} - V_{xx}}{2}(3\hat{J}_y^2 - \hat{J}^2) + V_{zz}(3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2) \\ &= -\frac{V_{zz}}{2}(3\hat{J}_x^2 + 3\hat{J}_y^2 - 2\hat{J}^2) + \frac{V_{xx} - V_{yy}}{2}3(\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) + V_{zz}(3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2) \end{aligned}$$

$$= \frac{3}{2} V_{zz} (3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2) + \frac{3}{2} (V_{xx} - V_{yy})(\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2).$$

Отже, гамільтоніан

$$\hat{H} = \frac{Q}{4\hbar^2 j(2j-1)} \left\{ V_{zz} (3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2) + (V_{xx} - V_{yy})(\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) \right\}.$$

Розглянемо важливий випадок аксіальної симетрії, коли $V_{xx} = V_{yy}$:

$$\hat{H} = \frac{Q}{4\hbar^2 j(2j-1)} V_{zz} (3\hat{J}_z^2 - \hat{J}^2).$$

Тепер легко знаходимо енергетичні рівні

$$E_{j,m} = \frac{QV_{zz}}{4j(2j-1)} [3m^2 - j(j+1)], \quad j = 1, \frac{3}{2}, 2, \dots,$$

зумовлені квантуванням просторового орієнтаційного розташування ядра в зовнішньому електричному полі. Рівні енергії двократно вироджені: енергія не залежить від знака числа m .

Для ілюстрації отриманого результату розглянемо ядро ^{35}Cl , для якого $j = 3/2$. Маємо два двократно вироджені рівні $E_{3/2, \pm 3/2}$ та $E_{3/2, \pm 1/2}$, відстань між якими

$$\Delta = E_{3/2, \pm 3/2} - E_{3/2, \pm 1/2} = \frac{1}{2} QV_{zz}.$$

Експериментально виміряна частота ядерного квадрупольного резонансу $\nu = \Delta/2\pi\hbar$ у молекулі фреону CClF_3 дорівнює 38.8 МГц, а в CClH_3 $\nu = 34.2$ МГц. Експеримент, таким чином, дає змогу визначити величину QV_{zz} . Якщо конфігурація і стан зарядів, які оточують ядро, відомі, то можна розрахувати градієнт поля V_{zz} і знайти квадрупольний момент ядра Q . У свою чергу, знаючи величину Q , можна досліджувати структуру та стан навколишніх зарядів. Зокрема, очевидно, що для сферично-симетричного розташування зарядів градієнт поля $V_{zz} = 0$. Наприклад, ядро атома ^{35}Cl в йонному кристалі NaCl не “світить”,

ЯКР — відсутній. Це є наслідком того, що електронна оболонка йона хлору має сферичну симетрію і $V_{zz} = 0$. Навпаки, явище ЯКР спостерігається в сполуках, де атом хлору вступає в ковалентний зв'язок, який характеризується просторовою напрямленістю (як у молекулі фреону), і градієнт $V_{zz} \neq 0$. Отже, за величиною розщеплення енергетичних рівнів Δ можна робити висновки щодо характеру електронного розподілу навколо ядер атомів і вимірювати так званій “ступінь йонності зв'язку”⁶.

Для $j = 1$ власні значення гамільтоніана \hat{H} легко знаходимо і при наявності асиметрії, якщо взяти до уваги властивості операторів \hat{J}_x^2 , \hat{J}_y^2 , \hat{J}_z^2 , про які йшлося в заключному абзаці §36. Отже, якщо власне значення \hat{J}_z^2 дорівнює нулеві, то власні значення \hat{J}_x^2 , \hat{J}_y^2 дорівнюють \hbar^2 і з виразу для гамільтоніана бачимо, що рівень енергії $E_1 = -2\hbar\Omega$, де частота $\Omega = QV_{zz}/4\hbar$; аналогічно, якщо власне значення \hat{J}_y^2 дорівнює нулеві, то $E_2 = \hbar\Omega(1 + \eta)$, де параметр асиметрії $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$; нарешті, коли власне значення \hat{J}_x^2 дорівнює нулеві, то рівень енергії $E_3 = \hbar\Omega(1 - \eta)$. Якщо підставити вираз для параметра асиметрії η , то з врахуванням рівняння Лапласа

$$E_1 = -QV_{zz}/2, \quad E_2 = -QV_{yy}/2, \quad E_3 = -QV_{xx}/2.$$

Очевидно, цей результат можна було би отримати безпосередньо з рівнів енергії, знайдених в прикладі до попереднього параграфа, внаслідок повної формальної аналогії нашого гамільтоніана з гамільтоніаном асиметричної дзиги, зробивши такі заміни: $\hbar^2/2I_1 \rightarrow QV_{xx}/2$, $\hbar^2/2I_2 \rightarrow QV_{yy}/2$, $\hbar^2/2I_3 \rightarrow QV_{zz}/2$.

Приклад 1. Градієнт поля V_{zz} . В ізольованому атомі градієнт поля V_{zz} в точці \mathbf{R} розташування ядра створюється електронами. Якщо не брати до уваги міжелектронної взаємодії, то для розрахунку V_{zz} достатньо провести обчислення з одним електроном. Потенціал, який створює електрон, $V = e/|\mathbf{r} - \mathbf{R}|$, \mathbf{r} — радіус-вектор електрона.

⁶Явище ЯКР використовують для неруйнівної ідентифікації речовини, наприклад героїну чи вибухового матеріалу, під час митного догляду. Багаж опромінюють широкочастотним імпульсом радіохвиль малої інтенсивності, переводячи при цьому ядерні квадрупольні моменти речовини в збуджені орієнтаційні стани, а зворотні спонтанні квантові переходи в основний стан дають радіосигнали з характерними для неї частотами, які зіставляють з еталонними частотами.

Тепер потрібно взяти від V другу похідну по z -координаті ядра, усереднити її з хвильовою функцією, що описує стани електрона, і в системі центра мас ядра, коли $\mathbf{R} = 0$, отримаємо:

$$V_{zz} = e \left\langle \frac{3z^2}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right\rangle.$$

У сферичних координатах $z = r \cos \theta$ і

$$V_{zz} = e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1),$$

де $1/r^3$ усереднюємо за радіальним рухом електрона, а усереднення за його кутовими рухами, які описує сферична функція $Y_{l,m}$, позначено рискою над $\cos^2 \theta$.

Усереднення за кутами легко обчислити з використанням явних виразів для сферичних функцій з §34. У випадку, коли $l = 0$, $m = 0$:

$$\overline{\cos^2 \theta} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta |Y_{0,0}|^2 = \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta = \frac{1}{3}.$$

Оскільки

$$3 \overline{\cos^2 \theta} - 1 = 0,$$

то внесок цього сферично-симетричного стану електрона в градієнт V_{zz} дорівнює нулеві.

Якщо $l = 1$, $m = 0$, то

$$\overline{\cos^2 \theta} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta |Y_{1,0}|^2 = \frac{3}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^4 \theta = \frac{3}{5}$$

і отже,

$$3 \overline{\cos^2 \theta} - 1 = \frac{4}{5}.$$

Нарешті для $l = 1$, $m = \pm 1$ маємо

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2 \theta} &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta |Y_{1,\pm 1}|^2 = \frac{3}{4} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta \sin^2 \theta \\ &= \frac{3}{4} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta (1 - \cos^2 \theta) = \frac{1}{5}, \end{aligned}$$

а величина

$$3 \overline{\cos^2 \theta} - 1 = -\frac{2}{5}.$$

Якщо електронна оболонка в атомі з $l = 1$ є замкнутою, то ці електрони також не дають внеску у V_{zz} . Наприклад, в атомі Cl шість електронів заповненої оболонки з головним квантовим числом $n = 2$ і $l = 1$ перебувають у станах $m = 0, \pm 1$: по два електрони з протилежно напрямленими спінами для кожного значення m . Отже, внесок від усереднення за кутами дорівнює: $2 \times 4/5 + 2 \times (-2/5) + 2 \times (-2/5) = 0$. Градієнт поля в атомі Cl створюють п'ять електронів оболонки з квантовими числами $n = 3, l = 1, m = 0, \pm 1$. Цей внесок еквівалентний внескові одного електрона й дорівнює:

$$V_{zz} = e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \left[1 \times \frac{4}{5} + 2 \times \left(-\frac{2}{5} \right) + 2 \times \left(-\frac{2}{5} \right) \right] = -\frac{4}{5} e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$$

або

$$V_{zz} = e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \left[2 \times \frac{4}{5} + 1 \times \left(-\frac{2}{5} \right) + 2 \times \left(-\frac{2}{5} \right) \right] = \frac{2}{5} e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle.$$

Отже, якщо атом ^{35}Cl , вступаючи у сполуку, зберігає хоча б частково кутовий розподіл електронів незаповненої оболонки, то спостерігаємо явище ЯКР. Роль інших зарядів, що оточують ядро Cl, є незначною внаслідок множника $1/r^3$, який швидко зменшується з відстанню.

Приклад 2. Знайти час, за котрий ядро з квадрупольним моментом Q і спіном $j = 1$ в оточенні електричних зарядів з градієнтом потенціалу V_{zz} і параметром асиметрії $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ перейде зі стану, в якому z -компонента спіну $J_z = 1$, у стан з $J_z = -1$.

Оскільки для $j = 1$ всі оператори в гамільтоніані \hat{H} (див. текст у §38) комутовують між собою, то оператор еволюції можна записати як добуток:

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} = e^{2i\Omega t} e^{-3i\Omega t \hat{A}} e^{-i\Omega t \hat{B}},$$

де $\Omega = QV_{zz}/4\hbar$,

$$\hat{A} = (\hat{J}_z/\hbar)^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{B} = (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2)/\hbar^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Оскільки $\hat{A}^n = \hat{A}$, $\hat{B}^{2n} = \hat{A}$, $\hat{B}^{2n+1} = \hat{B}$, $n = 1, 2, \dots$, то після розкладу операторних експонент

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} = e^{2i\Omega t} \left[1 + \hat{A} \left(e^{-3i\Omega t} - 1 \right) \right] \left[1 - i\hat{B} \sin \eta\Omega t + \hat{A}(\cos \eta\Omega t - 1) \right].$$

Ураховуючи явний вигляд операторів, після простих обчислень знаходимо

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} = e^{-i\Omega t} \begin{pmatrix} \cos \eta\Omega t & 0 & -i \sin \eta\Omega t \\ 0 & e^{3i\Omega t} & 0 \\ -i \sin \eta\Omega t & 0 & \cos \eta\Omega t \end{pmatrix}.$$

Для цього оператора на стан з $J_z = 1$ дає:

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = e^{-i\Omega t} \begin{pmatrix} \cos \eta\Omega t \\ 0 \\ -i \sin \eta\Omega t \end{pmatrix}.$$

Цей стан збігатиметься (з точністю до довільного фазового множника) із заданим кінцевим станом, коли $J_z = -1$, якщо $\cos \eta\Omega t = 0$. Звідси випливає, що час переходу ядра з початкового стану в кінцевий дорівнює $t = \pi/2\eta\Omega$.

ГЛАВА VII
**РУХ ЧАСТИНКИ
 В ЦЕНТРАЛЬНО-СИМЕТРИЧНОМУ ПОЛІ**

§ 39. Рух у полі центральної сили. Радіальне рівняння Шредингера

При дослідженні руху частинок у силових полях вирізняється важливий клас сферично-симетричних потенціалів, тобто потенціалів $U = U(r)$, які залежать лише від модуля радіус-вектора $r = |\mathbf{r}|$. Наслідком центральної симетрії поля є те, що гамільтоніан частинки \hat{H} комутує з операторами квадрата моменту кількості руху \hat{L}^2 , його проекції \hat{L}_z та оператором інверсії \hat{I} . Це означає, що відповідні величини є інтегралами руху. Отже, $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$, $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, $L_z = \hbar m$, число m набуває $(2l+1)$ значень від $-l$ до $+l$, а, як ми бачили в §34, парність хвильової функції $I = (-)^l$, тобто збігається з парністю числа l . Крім того, ці оператори комутують між собою і отже, мають спільну систему власних функцій.

Важливо в цьому місці зазначити, що в класичній механіці задача про рух двох взаємодіючих між собою частинок зводиться до проблеми одного тіла. Те ж є справедливим й у квантовій механіці. Нехай ми маємо дві частинки з координатами \mathbf{r}_1 та \mathbf{r}_2 , маси яких є m_1 та m_2 . Далі нехай потенціальна енергія взаємодії $U = U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ залежить лише від відстані між ними. Гамільтоніан такої системи

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|),$$

де оператори імпульсів $\hat{\mathbf{p}}_1 = -i\hbar\nabla_1$, $\hat{\mathbf{p}}_2 = -i\hbar\nabla_2$.

Уведемо нові змінні, а саме, радіус-вектори центра мас та взаємної відстані:

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2},$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1.$$

Перехід до нових змінних здійснюється стандартно. Наприклад,

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x},$$

де X — компонента радіус-вектора \mathbf{R} , а x — компонента вектора \mathbf{r} . Аналогічно діємо й для інших компонент градієнта. У результаті маємо:

$$\nabla_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \nabla_{\mathbf{R}} - \nabla,$$

$$\nabla_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \nabla_{\mathbf{R}} + \nabla.$$

Тепер оператори імпульсів частинок

$$\hat{\mathbf{p}}_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \hat{\mathbf{P}} - \hat{\mathbf{p}},$$

$$\hat{\mathbf{p}}_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \hat{\mathbf{P}} + \hat{\mathbf{p}},$$

де $\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar \nabla_{\mathbf{R}}$ — оператор імпульсу центра мас, $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$ — оператор імпульсу відносного руху частинок. Підставляючи ці вирази в гамільтоніан, знаходимо

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

де повна маса системи

$$M = m_1 + m_2,$$

а величину m , що визначається з рівняння

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2},$$

називають зведеною масою. Отже, гамільтоніан складається із суми двох незалежних частин. Перший доданок є оператором кінетичної енергії системи як цілого й описує вільний рух системи центра мас з хвильовою функцією вільної частинки

$$\varphi_{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{P}\mathbf{R}/\hbar},$$

де \mathbf{P} — повний імпульс системи. Два інші доданки описують відносний рух частинок із хвильовою функцією $\psi(\mathbf{r})$. Повна хвильова функція є їхнім добутком:

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{P}}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}).$$

Підстановка цього виразу в стаціонарне рівняння Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

приводить до рівняння для однієї частинки маси m з координатою \mathbf{r} , що рухається в полі $U = U(r)$:

$$\left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(r) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E'\psi(\mathbf{r}),$$

де $E' = E - \mathbf{P}^2/2M$ — енергія відносного руху частинок. Надалі, “сідаючи” на центр мас системи, ми будемо цікавитись лише відносним рухом, штрих з енергії E' для спрощення запису знімаємо. Як бачимо, це рівняння збігається з рівнянням Шредингера для однієї частинки масою m з координатою \mathbf{r} у полі центральної сили з потенціальною енергією $U(r)$. Тобто проблема двох тіл і у квантовій механіці зводиться до проблеми одного тіла.

У рівнянні Шредингера

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}),$$

унаслідок сферичної симетрії потенціалу, зручно перейти від декартових координат x, y, z до сферичних координат r, θ, φ за відомими правилами. Випишемо в нових координатах вираз для лапласіана $\Delta = \nabla^2$. Ці нескладні, але доволі нудні розрахунки ми залишаємо читачеві, які він зробить без особливих зусиль:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right].$$

Легко побачити, що вираз у квадратних дужках із точністю до множника $(-\hbar^2)$ є не що інше, як оператор квадрата моменту кількості руху \hat{L}^2 у сферичних координатах. Тепер рівняння Шредингера, скориставшись тим, що оператор

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r,$$

запишемо так:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + U(r) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}).$$

Змінні в рівнянні розділяються, і, відповідно до цього, хвильові функції зображаються як добуток функції $R(r)$, яка залежить лише від r , на хвильову функцію $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, що залежить лише від кутових змінних і є власною функцією операторів \hat{L}^2 та \hat{L}_z :

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

Функцію $R = R(r)$ називають радіальною функцією, для якої отримуємо рівняння

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R + U(r) R = ER.$$

Це рівняння називають радіальним рівнянням Шредингера. Видно, що воно не містить власних значень $L_z = \hbar m$, отже, енергія не залежить від квантового числа m і ми маємо $(2l+1)$ -кратне виродження енергетичних рівнів.

З умови нормування функції $\psi(\mathbf{r})$ та сферичної функції

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = 1$$

отримаємо умову нормування для радіальної функції:

$$\int_0^\infty r^2 R^2(r) dr = 1.$$

Зауважимо, що оскільки хвильові функції нормуються з ваговою функцією, тобто з якобіаном переходу $J = r^2 \sin \theta$, то оператори фізичних величин, зокрема й оператор Гамільтона, можуть мати неермітовий вигляд у звичайному сенсі. Це візуально видно з записаного вище виразу для гамільтоніана — як його радіальної частини, так і кутової, яку задає оператор квадрата моменту імпульсу \hat{L}^2 . Причина цього проста — неунітарність переходу від

декартових координат до сферичних, який не зберігає норму вихідної хвильової функції в декартових координатах. Як ми зазначали в §2, “справжньою” хвильовою функцією є вихідна функція, помножена на корінь квадратний з якобіана переходу. Зрозуміло, що з урахуванням вагової функції гамільтоніан, як і інші оператори фізичних величин, повинен мати ермітовий вигляд. Між іншим, з вимоги ермітовості цих операторів можна обчислювати явний вигляд якобіана переходу (див. Приклад до цього параграфа).

“Історичний досвід” і сам вигляд рівняння підказують нам підстановку

$$rR(r) = \chi(r).$$

Для функції $\chi = \chi(r)$ одержуємо одновимірне рівняння Шредингера¹

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + U_l(r) \right\} \chi = E\chi$$

з ефективною потенціальною енергією

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

за умови, що $0 \leq r < \infty$. Другий доданок у цьому виразі — відцентрова енергія, яка має відштовхувальний характер і не дозволяє частинці впасти на силовий центр. Функція χ нормується без вагового множника:

$$\int_0^\infty \chi^2(r) dr = 1.$$

Дослідимо поведінку функції χ на малих та великих відстанях. Почнемо з випадку $r \rightarrow 0$ і прийнемо, що при цьому $r^2 U \rightarrow 0$. Залишаючи в рівнянні для χ ведучі доданки, маємо

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \chi}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1)\chi = 0.$$

¹Тепер стає зрозуміло, чому для коефіцієнта прозорості потенціального бар'єра в теорії α -розпаду, по суті в тривимірній задачі (див. §27), ми використали вираз, який був знайдений для одновимірного випадку.

Шукаємо функцію χ у вигляді $\chi = \text{const} \times r^k$. Будемо вимагати, щоб для $l \neq 0$ $R = \chi/r \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$. Рівняння для показника k

$$-k(k-1) + l(l+1) = 0$$

дає два розв'язки $k = -l$ та $k = l + 1$. Перший розв'язок нефізичний — радіальна функція безмежно зростає при наближенні до початку координат (частинка “падає” на центр)². Отже, залишається лише друге значення $k = l + 1$:

$$\chi = \text{const} \times r^{l+1}, \quad r \rightarrow 0.$$

Нехай тепер $r \rightarrow \infty$, при цьому ми вважаємо, що потенціальна енергія $U(r) \rightarrow 0$. Залишаємо в рівнянні для χ головні члени:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\chi}{dr^2} = E\chi.$$

Розв'язок цього рівняння шукаємо у вигляді

$$\chi \sim e^{\alpha r}, \quad r \rightarrow \infty.$$

У результаті

$$\alpha = \pm \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}.$$

Якщо $E > 0$, маємо інфінітний рух з неперервними значеннями енергії. Величина α є уявною, тобто

$$\alpha = \pm i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}},$$

і хвильова функція має осциляційний характер. Знак “плюс” відповідає сферичній хвилі, що поширюється від центра, знак “мінус” — хвилі, що збігається до центра.

²Цікавим прикладом падіння частинки на центр є рух нічного метелика. Відомо, що нічні метелики рухаються так, що зберігають сталим кут α між напрямком на Місяць і напрямком польоту (така їхня навігаційна апаратура). Легко показати, що траєкторією польоту є логарифмічна спіраль: $r = ae^{-\varphi \text{ctg} \alpha}$, $a > 0$. Звідси за формулою Біне знаходимо центральну силу, що діє на метелика, і потенціальну енергію: $U = -L^2 \text{ctg}^2 \alpha / 2mr^2$, L — момент імпульсу, а ефективна потенціальна енергія: $U_l(r) = -\hbar^2 l(l+1) / 2mr^2 \sin^2 \alpha$. Очевидно, що зв'язаних станів немає і бідолашний метелик, який прийняв вуличний ліхтар за Місяць, падає на центр.

Для зв'язаних станів $E < 0$, щоб забезпечити умову $R \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$, залишаємо одне значення

$$\alpha = -\sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}.$$

У результаті

$$\chi \sim \exp \left[-r \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} \right].$$

Отже, для зв'язаних станів з урахуванням поведінки функції χ на малих та великих відстанях радіальну функцію записуємо у вигляді:

$$R(r) = r^l e^{-r \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}} w(r).$$

Такий запис забезпечує необхідну поведінку функції R на границях області значень r , $0 \leq r < \infty$. Функція $w(r)$ відповідає за характер радіальної функції в області проміжних значень r , який, зрозуміло, диктується конкретним виглядом потенціальної енергії $U = U(r)$.

Приклад. Обчислити якобіан переходу від декартових координат (x, y, z) до сферичних (r, θ, φ) з вимоги ермітовості гамільтоніана в (r, θ, φ) -представленні.

Випишемо гамільтоніан, наведений у тексті цього параграфу:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + U(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) \\ &- \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \text{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) + U(r), \end{aligned}$$

де вираз для оператора квадрата моменту імпульсу \hat{L}^2 взято з §32. Як бачимо, перший член у першій круглій дужці і другий член у другій круглій дужці мають неермітовий вигляд. Щоб звести оператор \hat{H} до ермітового вигляду, запишемо стаціонарне рівняння Шредингера для "справжніх" функцій $\bar{\psi}$, які отримуються з вихідної функції ψ множенням на корінь квадратний якобіана переходу J і нормуються без вагового множника, $\bar{\psi} = \sqrt{J}\psi$, $\psi = \bar{\psi}/\sqrt{J}$ (див. §2):

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad \hat{H}J^{-1/2}\bar{\psi} = EJ^{-1/2}\bar{\psi},$$

або, домножуючи зліва на \sqrt{J} , маємо

$$\hat{H}'\bar{\psi} = E\bar{\psi},$$

де гамільтоніан $\hat{H}' = J^{1/2} \hat{H} \hat{J}^{-1/2}$. З умови ермітовості оператора \hat{H}' знайдемо рівняння для J , причому, оскільки неермітовість в \hat{H} виявляють члени з першими похідними за r та θ , то якобіан J очевидно залежить лише від цих змінних.

Використовуючи явний вигляд оператора \hat{H} для \hat{H}' , елементарно знаходимо:

$$\begin{aligned} \hat{H}' = & -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{2}{r} - \frac{\partial \ln J}{\partial r} \right) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \ln J}{\partial r} \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln J}{\partial r^2} + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial \ln J}{\partial r} \right)^2 \right] - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right. \\ & \left. + \left(\text{ctg} \theta - \frac{\partial \ln J}{\partial \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{1}{2} \text{ctg} \theta \frac{\partial \ln J}{\partial \theta} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln J}{\partial \theta^2} + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial \ln J}{\partial \theta} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

Будемо вимагати, щоб неермітові доданки в \hat{H}' (перший у першій квадратній дужці і другий у другій квадратній дужці) дорівнювали нулеві:

$$\frac{2}{r} - \frac{\partial \ln J}{\partial r} = 0,$$

$$\text{ctg} \theta - \frac{\partial \ln J}{\partial \theta} = 0.$$

З першого рівняння маємо, що $J = Cr^2$, $C = C(\theta)$, а з другого знаходимо рівняння для C , $\text{ctg} \theta - \partial \ln C / \partial \theta = 0$, з якого випливає, що $C = C_1 \sin \theta$, $C_1 = \text{const}$. Отже, якобіан $J = C_1 r^2 \sin \theta$. Сталу C_1 знаходимо з умови нормування якобіана переходу: оскільки об'єм кулі радіуса a дорівнює $4\pi a^3/3$, то $\int_0^a dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta J = 4\pi a^3/3$, звідси $C_1 = 1$. Отже, остаточно, якобіан $J = r^2 \sin \theta$, як і повинно бути.

Використавши рівняння для $\ln J$, знаходимо також явний вигляд оператора \hat{H}' :

$$\hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{4} \text{ctg}^2 \theta + \frac{1}{2} \right) + U(r).$$

Неважко переконатись, що сферична функція $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, помножена на $\sqrt{\sin \theta}$ є власною функцією оператора в круглих дужках, тобто кутової частини цього гамільтоніана. Якщо другу похідну за φ в \hat{H}' замінити на $(-m^2)$, тобто на результат її дії на множник $e^{im\varphi}$ від сферичної функції ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ — магнітне квантове число) і далі зробити заміну змінної $\theta = \pi/2 - x$, $-\pi/2 \leq x \leq \pi/2$, то рівняння на власні значення оператора в круглих дужках, узятого зі знаком мінус, формально зводиться до знаходження рівнів

енергії частинки, яка рухається в полі $(m^2 - 1/4)/\cos^2 x - 1/4$. Таку задачу ми розв'язали у прикладі 1 до §23, звідки зразу одержуємо, що шукані власні значення, як і повинно бути, дорівнюють $l(l+1)$, де квантове число $l = |m| + n$, $n = 0, 1, 2, \dots$

§ 40. Просторовий осцилятор

Розглянемо рух частинки масою m в осциляторній сферичній ямі, коли

$$U = \frac{m\omega^2 r^2}{2} = \frac{m\omega^2}{2}(x^2 + y^2 + z^2).$$

Розв'язок цієї задачі є важливим, тому що такий потенціал достатньо добре описує структуру енергетичних рівнів оболонкової моделі атомного ядра. Мова йде як про порядок заповнення оболонок нуклонами, так і про кількісні енергетичні характеристики, якщо вдало підібрати частоту ω : $\hbar\omega \simeq 41A^{-1/3}$ MeV, A — масове число.

Унаслідок розділення змінних у рівнянні Шредингера наше дослідження зводиться до задачі про рух трьох незалежних гармонічних осциляторів. Енергія такої системи

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \hbar\omega(n_1 + n_2 + n_3 + 3/2),$$

а хвильові функції

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \psi_{n_1}(x)\psi_{n_2}(y)\psi_{n_3}(z),$$

де ψ_{n_i} — хвильова функція для одновимірного осцилятора, визначена в §21, а $n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \dots$. Енергетичні рівні є еквідистантними й виродженими.

У сферичних координатах розв'язок рівняння Шредингера $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ можна отримати й як лінійну комбінацію функцій $\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z)$ при заданій сумі $n_1 + n_2 + n_3$. Радіальне рівняння має вигляд:

$$\left(-\frac{d^2}{d\rho^2} + \rho^2 + \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\chi = \frac{2E}{\hbar\omega}\chi,$$

$$\rho = r/\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad R(r) = \chi/r.$$

Для основного стану радіальна функція дорівнює $\psi_{0,0,0}(x, y, z)\sqrt{4\pi}$:

$$R_0(r) = \frac{2}{\pi^{1/4}} \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{3/4} e^{-\rho^2/2}.$$

Після цих попередніх зауважень далі пропонуємо розв'язувати задачу методом факторизації, розвинутим у §23. Це буде для нас додатковою вправою для опанування цього методу розв'язку задач на власні значення та власні функції.

Уведемо оператори

$$\hat{A} = \frac{d}{d\rho} + W,$$

$$\hat{A}^+ = -\frac{d}{d\rho} + W,$$

де суперсиметричний потенціал

$$W = \alpha\rho + \frac{\beta}{\rho},$$

і запишемо радіальне рівняння Шредингера так:

$$(\hat{A}^+ \hat{A} + \varepsilon)\chi = \frac{2E}{\hbar\omega}\chi,$$

де енергія факторизації

$$\varepsilon = \alpha(1 - 2\beta),$$

причому

$$\alpha^2 = 1,$$

$$\beta(\beta + 1) = l(l + 1).$$

Звідси маємо два можливі розв'язки для параметрів α та β :

$$\alpha_{1,2} = \pm 1; \quad \beta_1 = l, \quad \beta_2 = -(l + 1).$$

Згідно з методом факторизації хвильову функцію основного стану (при заданому l) визначаємо з рівняння

$$\hat{A}\chi = 0,$$

або

$$\left(\frac{d}{d\rho} + \alpha\rho + \frac{\beta}{\rho} \right) \chi = 0.$$

Перепишучи це рівняння як

$$\frac{d\chi}{\chi} = - \left(\alpha\rho + \frac{\beta}{\rho} \right) d\rho,$$

елементарно знаходимо його розв'язок

$$\chi = \frac{C}{\rho^\beta} e^{-\alpha\rho^2/2}.$$

З умови нормування

$$\int_0^\infty \chi^2 dr = 1$$

одержуємо сталу C і умови на параметри α та β :

$$\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} |C|^2 \int_0^\infty \rho^{-2\beta} e^{-\alpha\rho^2} d\rho = 1,$$

звідси, для забезпечення збіжності інтеграла вимагаємо, щоб $\alpha > 0$, $2\beta < 1$. З двох можливих розв'язків для α і β , наведених вище, цю вимогу задовольняють

$$\alpha = 1, \quad \beta = -(l+1),$$

при цьому

$$\varepsilon = 1 + 2(l+1).$$

Інтеграл нормування

$$\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} |C|^2 \int_0^\infty \rho^{2(l+1)} e^{-\rho^2} d\rho = 1$$

заміною $\rho^2 = t$ зводимо до Γ -функції і для сталої C знаходимо:

$$C = \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{1/4} \sqrt{\frac{2}{\Gamma(l+3/2)}}.$$

Отже, хвильова функція “основного стану”

$$\chi_{0,l} = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{2}{\Gamma(l+3/2)}} \rho^{l+1} e^{-\rho^2/2}.$$

Якщо $l = 0$, то радіальна функція $R(r) = \chi_{0,0}/r$ збігається, як і повинно бути, з наведеною вище функцією $R_0(r)$.

Перейдімо до визначення рівнів енергії, використовуючи з §23 умову “узгодження” для суперсиметричного потенціалу

$$W(\rho; \alpha_n, \beta_n) = \alpha_n \rho + \frac{\beta_n}{\rho},$$

а саме,

$$\begin{aligned} & W^2(\rho; \alpha_{n-1}, \beta_{n-1}) + W'(\rho; \alpha_{n-1}, \beta_{n-1}) \\ &= W^2(\rho; \alpha_n, \beta_n) - W'(\rho; \alpha_n, \beta_n) + \Delta_n. \end{aligned}$$

Зауважуємо, по-перше, що функція W залежить від двох параметрів α та β , а по-друге, вона є знерозміреною, оскільки ми працюємо в знерозмірених змінних, і тому в рівнянні відсутні множники $\hbar/\sqrt{2m}$ біля W' . Підстановка функції W в це рівняння дає

$$\begin{aligned} & \alpha_{n-1}^2 \rho^2 + 2\alpha_{n-1}\beta_{n-1} + \frac{\beta_{n-1}^2}{\rho^2} + \alpha_{n-1} - \frac{\beta_{n-1}}{\rho^2} \\ &= \alpha_n^2 \rho^2 + 2\alpha_n\beta_n + \frac{\beta_n^2}{\rho^2} - \alpha_n + \frac{\beta_n}{\rho^2} + \Delta_n. \end{aligned}$$

Прирівнюючи коефіцієнти при однакових степенях ρ зліва і справа в цьому виразі, отримуємо:

$$\begin{aligned} \alpha_{n-1}^2 &= \alpha_n^2, \\ \beta_{n-1}(\beta_{n-1} - 1) &= \beta_n(\beta_n + 1), \\ \Delta_n &= 2(\alpha_{n-1}\beta_{n-1} - \alpha_n\beta_n) + \alpha_{n-1} + \alpha_n. \end{aligned}$$

Тепер, пам'ятаючи умови на α та β , легко знаходимо

$$\alpha_n^2 = \alpha_{n-1}^2 = \alpha_{n-2}^2 = \dots = \alpha_0^2,$$

$$\alpha_0 = \alpha = 1,$$

$$\beta_n = \beta_{n-1} - 1 = \beta_{n-2} - 2 = \dots = \beta_0 - n = -(n + l + 1),$$

$$\beta_0 = \beta = -(l + 1),$$

зі збереженням умови $2\beta_n < 1$ або $n + l + 1 > 1/2$. При цьому величина

$$\Delta_n = 4.$$

Енергетичні рівні визначаємо, згідно із загальним правилом методу факторизації, з рівняння

$$\frac{2E}{\hbar\omega} = \varepsilon + \sum_{n'=1}^n \Delta_{n'} = 2l + 3 + 4n,$$

і отже, остаточно енергія залежить лише від комбінації $2n + l$:

$$E_{n,l} = \hbar\omega(2n + l + 3/2), \quad n, l = 0, 1, 2, \dots$$

Хвильові функції збуджених станів знаходимо, згідно з §23, з рівняння

$$\chi_{n,l}(\rho; \alpha, \beta) = \frac{1}{\sqrt{(\Delta_1 + \dots + \Delta_n)(\Delta_2 + \dots + \Delta_n) \dots \Delta_n}} \\ \times \hat{A}^+(\alpha, \beta) \hat{A}^+(\alpha_1, \beta_1) \dots \hat{A}^+(\alpha_{n-1}, \beta_{n-1}) \chi_{0,l}(\rho; \alpha_n, \beta_n)$$

і отже, підставляючи явні вирази наших величин α_n , β_n , Δ_n , знаходимо:

$$\chi_{n,l}(\rho) = \frac{1}{2^n \sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{1/4} \sqrt{\frac{2}{\Gamma(n + l + 3/2)}} \\ \times \left(-\frac{d}{d\rho} + \rho - \frac{l+1}{\rho} \right) \left(-\frac{d}{d\rho} + \rho - \frac{l+2}{\rho} \right) \dots \\ \times \left(-\frac{d}{d\rho} + \rho - \frac{l+n}{\rho} \right) \rho^{n+l+1} e^{-\rho^2/2},$$

$n = 0, 1, 2, \dots$; причому кількість операторних множників дорівнює n , і при $n = 0$ вони відсутні. Крім того, зауважимо, що заміна величин $\alpha = 1$, $\beta = -(l + 1)$ в $\chi_{0,l}$ на $\alpha_n = 1$, $\beta_n = -(l + n + 1)$ означає просту заміну в $\chi_{0,l}$ числа l на $(l + n)$.

“Ушляхетнимо” цей вираз. Для цього напишемо функцію, на яку діють операторні дужки, так:

$$\rho^{n+l+1} e^{-\rho^2/2} = \rho^{-l} e^{\rho^2/2} \cdot \rho^{n+2l+1} e^{-\rho^2},$$

і пронесемо перший множник $\rho^{-l} e^{\rho^2/2} = \exp(\rho^2/2 - l \ln \rho)$ крізь операторні круглі дужки, зміщуючи похідну $d/d\rho$ на результат її дії на показник експоненти, $d/d\rho \rightarrow d/d\rho + \rho - l/\rho$, і запишемо вираз для радіальної функції $R_{n,l}(r) = \chi_{n,l}(\rho)/r$,

$$R_{n,l}(r) = \frac{1}{2^n \sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{3/4} \sqrt{\frac{2}{\Gamma(n+l+3/2)}} e^{\rho^2/2} \rho^{-(l+1)} (-)^n \\ \times \left(\frac{d}{d\rho} + \frac{1}{\rho} \right) \left(\frac{d}{d\rho} + \frac{2}{\rho} \right) \dots \left(\frac{d}{d\rho} + \frac{n}{\rho} \right) \rho^{n+2l+1} e^{-\rho^2}.$$

Добуток операторних дужок запишемо так:

$$\left(\frac{d}{d\rho} + \frac{1}{\rho} \right) \left(\frac{d}{d\rho} + \frac{2}{\rho} \right) \dots \left(\frac{d}{d\rho} + \frac{n}{\rho} \right) \\ = \left[\left(\frac{d}{d\rho} + \frac{1}{\rho} \right) \frac{1}{\rho} \right] \left[\rho \left(\frac{d}{d\rho} + \frac{2}{\rho} \right) \frac{1}{\rho^2} \right] \dots \left[\rho^{n-1} \left(\frac{d}{d\rho} + \frac{n}{\rho} \right) \frac{1}{\rho^n} \right] \rho^n \\ = \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^n \rho^n = \left(2 \frac{d}{d\rho^2} \right)^n (\rho^2)^{n/2}.$$

Тепер уже остаточно радіальна функція

$$R_{n,l}(r) = (-)^n \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{3/4} \sqrt{\frac{2n!}{\Gamma(n+l+3/2)}} \rho^l e^{-\rho^2/2} \bar{L}_n^{l+1/2}(\rho^2),$$

де так званий узагальнений поліном Лагерра³

$$\bar{L}_n^\alpha(x) = \frac{1}{n!} e^x x^{-\alpha} \left(\frac{d}{dx} \right)^n x^{n+\alpha} e^{-x},$$

у нас $\alpha = l + 1/2$, $x = \rho^2$. Перші кілька поліномів:

$$\bar{L}_0^\alpha(x) = 1,$$

$$\bar{L}_1^\alpha(x) = 1 + \alpha - x,$$

$$\bar{L}_2^\alpha(x) = \frac{1}{2} [(1 + \alpha)(2 + \alpha) - 2(2 + \alpha)x + x^2].$$

Таким чином, задача повністю розв'язана, і нам залишилось хіба що підрахувати кратність виродження. Як бачимо, рівні енергії просторового осцилятора є еквідистантними, а число $N = 2n + l$ відіграє роль головного квантового числа, тобто такого числа, яке визначає енергію. При його фіксованому значенні кратність виродження

$$g = \sum_{n \geq 0} \sum_{l \geq 0} \sum_{m=-l}^l 1 = \sum_{n \geq 0} \sum_{l \geq 0} (2l + 1) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} [2(N - 2n) + 1],$$

$(N=2n+l)$ $(N=2n+l)$

де n_{\max} знаходимо при $l = 0$, і отже, $2n_{\max} = N$. Далі маємо:

$$\begin{aligned} g &= (2N + 1) \sum_{n=0}^{n_{\max}} 1 - 4 \sum_{n=0}^{n_{\max}} n \\ &= (2N + 1)(n_{\max} + 1) - 4 \frac{n_{\max}(n_{\max} + 1)}{2} \\ &= (n_{\max} + 1)(2N + 1 - 2n_{\max}) \end{aligned}$$

³Ці узагальнені поліноми Лагерра є стандартизованими в математиці щодо їхньої індексації та сталих множників. Є інше, усталене в теоретичній фізиці позначення узагальнених, або приєднаних, поліномів Лагерра $L_{n+\alpha}^\alpha(x) = (-)^\alpha (n + \alpha)! \bar{L}_n^\alpha(x)$, яке ввів А. Зоммерфельд (див. Зоммерфельд А. Строение атома и спектры. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. Т. 2). У такому позначенні нижній індекс — це степінь звичайного полінома Лагерра (коли $\alpha = 0$), а верхній індекс позначає кількість його диференціювань за x .

$$= \frac{1}{2} (2n_{\max} + 2)(2N + 1 - 2n_{\max})$$

або

$$g = \frac{(N + 2)(N + 1)}{2}.$$

Отже, основний стан ($N = 0$) є не виродженим, як і повинно бути. Перший збуджений стан ($N = 1$) трикратно вироджений з хвильовими функціями, що мають такі квантові числа: $n = 0$, $l = 1$, $m = 0, \pm 1$.

Насамкінець зробимо цікаве зауваження. Оскільки радіальне рівняння має точний розв'язок, і при $l \neq 0$, то в одновимірному випадку для частинки, що рухається на додатній півосі ($x > 0$) в полі $U(x) = m\omega^2 x^2/2 + A/x^2$, ми також будемо мати точний розв'язок, причому з еквідистантними рівнями енергії E_n . Необхідно лише зробити формальну заміну $\hbar^2 l(l+1)/2m = A$, тобто (з урахуванням $l > 0$) $l = -1/2 + \sqrt{1/4 + 2mA/\hbar^2}$.

§ 41. Атом водню

Розглянемо рух електронів у кулонівському полі атомного ядра. Нехай заряд ядра дорівнює $Z|e|$ і потенціальна енергія електрона

$$U = -\frac{Ze^2}{r}.$$

У випадку $Z = 1$ маємо модель атома водню. Випадок $Z > 1$ відповідає рухові електрона у водневоподібних йонах типу He^+ , Li^{++} і т. д. Нас передусім цікавитиме атом водню, для якого радіальне рівняння є таким:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) - \frac{e^2}{r} \right\} \chi = E\chi.$$

Випадок довільного Z реалізуємо в остаточних виразах формальною заміною e на $e\sqrt{Z}$.

Уведемо замість змінної r безрозмірну змінну

$$\rho = \frac{r}{a},$$

де a — деяка, характерна для цієї задачі, довжина, яку підбираємо з міркувань зручності. Тепер радіальне рівняння запишемо так:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{e^2}{a\rho} \right] \chi = E\chi,$$

або

$$\left[-\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2mae^2}{\hbar^2} \frac{1}{\rho} \right] \chi = \frac{E}{\hbar^2/2ma^2} \chi.$$

Підберімо масштабну довжину a так, щоб $mae^2/\hbar^2 = 1$, і отримаємо, що $a = a_B$, де так званий “борівський радіус”

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Цим ми фіксуємо також характерний масштаб виміру енергії

$$\frac{\hbar^2}{2ma^2} = \frac{me^4}{2\hbar^2},$$

який називають рідбергом⁴: $1 \text{ Ry} = me^4/2\hbar^2$. Чисельно ці величини дорівнюють:

$$a_B = 0.529 \text{ \AA}, \quad \text{Ry} = 13.6 \text{ eV}.$$

Таким чином, знерозмірене рівняння Шредингера для атома водню має вигляд:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right] \chi = \varepsilon \chi,$$

$$\varepsilon = -\frac{E}{\hbar^2/2ma^2} = -\frac{E}{me^4/2\hbar^2}.$$

⁴Цю одиницю виміру енергії назвали на честь шведського фізика Йоганеса Роберта Рідберга (1854–1919), який зробив значний внесок в атомну спектроскопію.

Данте в “Божественній комедії” посадив на порозі другого кола Пекла справедливого царя Міноса з античної міфології у вигляді нечистого, у якого характерним масштабом виміру мук грішника був його хвіст — він призначав відбувати покарання в тому колі Царства зла, номер якого дорівнював кількості витків хвоста навколо тіла грішника.

Хвильову функцію χ , використовуючи результати §39, вибираємо так:

$$\chi(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho\sqrt{\varepsilon}} w(\rho).$$

Тепер знаходимо рівняння для невідомої функції w :

$$xw''(x) + [2(l+1) - x]w'(x) + [1/\sqrt{\varepsilon} - (l+1)]w(x) = 0,$$

$$x = 2\rho\sqrt{\varepsilon}.$$

Зобразимо функцію $w = w(x)$ у вигляді ряду за степенями x :

$$w = \sum_{k \geq 0} a_k x^k.$$

Підставляючи цей вираз у попереднє рівняння для w , ми отримаємо

$$\sum_{k \geq 0} k(k-1)a_k x^{k-1} + \sum_{k \geq 0} 2(l+1)ka_k x^{k-1} - \sum_{k \geq 0} ka_k x^k + \sum_{k \geq 0} (1/\sqrt{\varepsilon} - l - 1)a_k x^k = 0.$$

У першому і другому доданках робимо заміну індексу підсумовування $k-1 = k'$, після чого штрих знімаємо:

$$\sum_{k \geq 0} \left[(k+1)ka_{k+1} + 2(l+1)(k+1)a_{k+1} - ka_k + \left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} - l - 1 \right) a_k \right] x^k = 0.$$

Для того, щоб ця рівність справджувалась при будь-яких значеннях змінної x , необхідно, щоб вираз у квадратних дужках дорівнював нулеві:

$$(k+1)ka_{k+1} + 2(l+1)(k+1)a_{k+1} - ka_k + (1/\sqrt{\varepsilon} - l - 1)a_k = 0.$$

Це дає рекурентне співвідношення для коефіцієнтів розкладу a_k :

$$a_{k+1} = a_k \frac{k+l+1-1/\sqrt{\varepsilon}}{(k+1)(k+2l+2)}.$$

Дослідимо поведінку цих коефіцієнтів при великих значеннях індексу k . Як бачимо, при $k \rightarrow \infty$

$$a_{k+1} \sim \frac{a_k}{k+1}$$

і отже,

$$a_{k+1} \sim \frac{1}{(k+1)!}.$$

Звідси випливає, що функція

$$w = \sum_{k \geq 0} a_k x^k \sim \sum_{k \geq 0} \frac{x^k}{k!} = e^x = e^{2\rho\sqrt{\varepsilon}}.$$

Таким чином, радіальна функція R на великих відстанях не спадає:

$$R = \rho^l e^{-\sqrt{\varepsilon}\rho} w \sim \rho^l e^{-\sqrt{\varepsilon}\rho} e^{2\rho\sqrt{\varepsilon}} \sim e^{+\sqrt{\varepsilon}\rho} \rightarrow \infty, \quad \rho \rightarrow \infty$$

і тим самим не задовольняє граничної умови. Виходом із цієї ситуації є обмеження на кількість членів у розкладі функції w . Отже, приймемо, що ряд для w обривається і максимальне значення індексу k дорівнює певному числу n_r . Його називають радіальним квантовим числом, причому $n_r = 0, 1, 2, \dots$. Цей обрив забезпечуємо умовою

$$a_{n_r+1} = 0,$$

а з рекурентної формули маємо, що

$$n_r + l + 1 - 1/\sqrt{\varepsilon} = 0.$$

Це рівняння фіксує можливі рівні енергії:

$$\varepsilon = \frac{1}{(n_r + l + 1)^2}.$$

Зауважимо, що квантування енергії, як і в найпростіших задачах квантової механіки, які ми розглянули раніше, отримуємо з граничних умов. Уведімо позначення

$$n = n_r + l + 1.$$

Оскільки орбітальне квантове число $l = 0, 1, 2, \dots$, то число n , яке називають головним квантовим числом, набуває цілих додатних

значень, починаючи з одиниці, $n = 1, 2, 3, \dots$. Максимально можливе значення числа l при заданому n отримуємо, якщо $n_r = 0$, $l_{\max} = n - 1$. Отже, $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. Тепер

$$\varepsilon = \frac{1}{n^2}$$

і в розмірних одиницях енергія

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}.$$

Це і є знаменита формула Н. Бора (1913 р.). Е. Шредингер цю формулу вивів із хвильового рівняння в 1926 році.

Оскільки ми обірвали ряд для функції w на доданку з номером $n_r = n - l - 1$, то

$$w = \sum_{k=0}^{n-l-1} a_k x^k,$$

$$x = 2\rho\sqrt{\varepsilon} = 2\rho/n.$$

Рекурентну формулу для коефіцієнтів a_k записуємо в такому вигляді:

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

Випишемо явно послідовність цих коефіцієнтів:

$$\begin{aligned} a_1 &= a_0 \frac{l + 1 - n}{(2l + 2)}, \\ a_2 &= a_0 \frac{l + 1 - n}{(2l + 2)} \times \frac{l + 2 - n}{2(2l + 3)}, \\ a_3 &= a_0 \frac{l + 1 - n}{(2l + 2)} \times \frac{l + 2 - n}{2(2l + 3)} \times \frac{l + 3 - n}{3(2l + 4)}, \\ &\dots \\ a_{n-l-1} &= a_0 \frac{l + 1 - n}{(2l + 2)} \times \frac{l + 2 - n}{2(2l + 3)} \times \dots \end{aligned}$$

$$\times \frac{l + [n - l - 1] - n}{[n - l - 1](2l + [n - l - 1] + 1)}.$$

Тепер у розгорнутому вигляді

$$w(x) = a_0 L(x),$$

$$\begin{aligned} L(x) &= 1 + \frac{(n-l-1)}{1!(2l+2)}(-x) \\ &+ \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)}(-x)^2 \\ &+ \frac{(n-l-1)(n-l-2)(n-l-3)}{3!(2l+2)(2l+3)(2l+4)}(-x)^3 + \dots \\ &+ \frac{(n-l-1)(n-l-2)(n-l-3)\dots 1}{(n-l-1)!(2l+2)(2l+3)(2l+4)\dots(2l+n-l)}(-x)^{n-l-1}. \end{aligned}$$

Сталу a_0 визначимо пізніше з умови нормування. Цей поліном відомий у математиці як приєднаний, або узагальнений, поліном Лагерра. Є різні його означення, які відрізняються сталими множниками та характером індексації. Ми зафіксуємо їх пізніше.

Покажемо, що поліном $L(x)$ можна записати компактніше, якщо спробувати зобразити його як послідовну дію оператора $(1 - d/dx)$ на змінну x у деякому степені. Вираз $(1 - d/dx)^m x^p$ є поліномом з $(m + 1)$ доданком (при $p > m$). Наш поліном має $(n - l)$ доданків, тому приймаємо $m = n - l - 1$. Використовуючи розклад бінома Ньютона, маємо

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{d}{dx}\right)^{n-l-1} x^p &= \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(n-l-1)!}{(n-l-1-k)!k!} \left(-\frac{d}{dx}\right)^k x^p \\ &= \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(n-l-1)!}{(n-l-1-k)!k!} (-)^k \frac{p!}{(p-k)!} x^{p-k} \\ &= x^p - \frac{(n-l-1)}{1!} p x^{p-1} + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!} p(p-1) x^{p-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \dots + (-)^{n-l-1} \frac{p!}{(p-n+l+1)!} x^{p-n+l+1} \\
& = (-)^{n-l-1} \frac{p!}{(p-n+l+1)!} x^{p-n+l+1} \\
& \times \left\{ \frac{(p-n+l+1)!}{p!} (-x)^{n-l-1} \right. \\
& \left. + \frac{(n-l-1)(p-n+l+1)!}{1! p!} p(-x)^{n-l-2} + \dots + 1 \right\}.
\end{aligned}$$

Підберімо число p так, щоб коефіцієнти у фігурних дужках у цьому виразі і в розкладі для w при відповідних степенях x збігались. Для найстаршого степеня x маємо рівняння

$$\frac{(p-n+l+1)!}{p!} = \frac{1}{(2l+2)(2l+3) \cdots (2l+n-l)},$$

або

$$\frac{1}{p(p-1) \cdots (p-n+l+2)} = \frac{1}{(2l+2)(2l+3) \cdots (2l+n-l)}.$$

Отже, $p = 2l + n - l = n + l$. Неважко переконатись, що таке значення числа p забезпечує рівність для всіх коефіцієнтів. Тому

$$\begin{aligned}
& \left(1 - \frac{d}{dx}\right)^{n-l-1} x^{n+l} = (-)^{n-l-1} \frac{(n+l)!}{(2l+1)!} x^{2l+1} \\
& \times \left\{ \frac{(2l+1)!}{(n+l)!} (-x)^{n-l-1} + \frac{(n-l-1)(2l+1)!}{1! (n+l-1)!} (-x)^{n-l-2} \right. \\
& + \frac{(n-l-1)(n-l-2)(2l+1)!}{2! (n+l-2)!} (-x)^{n-l-3} + \dots \\
& \left. + \frac{(n-l-1)(n-l-2) \cdots (n-l-[n-l-1])}{(n-l-1)!} \right. \\
& \left. \times \frac{(2l+1)!}{(n+l-[n-l-1])!} (-x)^0 \right\}.
\end{aligned}$$

Вираз у фігурних дужках, як бачимо, і є поліномом $L(x)$. Таким чином,

$$L(x) = (-)^{n-l-1} \frac{(2l+1)!}{(n+l)!} x^{-(2l+1)} \left(1 - \frac{d}{dx}\right)^{n-l-1} x^{n+l}.$$

Скористайтесь тепер тим, що

$$\left(1 - \frac{d}{dx}\right)^m x^p = \left(1 - \frac{d}{dx}\right)^m e^x e^{-x} x^p = e^x \left(-\frac{d}{dx}\right)^m e^{-x} x^p.$$

Другу рівність отримуємо “пронесенням” експоненти e^x наліво і зсувом d/dx на одиницю. Тому приєднаний поліном Лагерра можна записати й у такому зручному для різних обчислень компактному вигляді:

$$L(x) = \frac{(2l+1)!}{(n+l)!} x^{-(2l+1)} e^x \left(\frac{d}{dx}\right)^{n-l-1} e^{-x} x^{n+l}.$$

Одне зі стандартних означень приєднаного полінома Лагерра з усталеною в теоретичній фізиці індексацією є таким (див. виноску на стор. 355):

$$L_p^k(x) = \left(\frac{d}{dx}\right)^k L_p(x),$$

де поліном Лагерра

$$L_p(x) = e^x \left(\frac{d}{dx}\right)^p e^{-x} x^p.$$

Якщо взяти $k = 2l + 1$, а $p = n + l$, то з точністю до сталої наш поліном $L(x)$ збігається з поліномом $L_{n+l}^{2l+1}(x)$. Справді, виконуючи без коментарів ряд простих, подібних до попередніх перетворень, маємо

$$\begin{aligned} L_{n+l}^{2l+1}(x) &= \left(\frac{d}{dx}\right)^{2l+1} e^x \left(\frac{d}{dx}\right)^{n+l} e^{-x} x^{n+l} \\ &= \left(\frac{d}{dx}\right)^{2l+1} \left(\frac{d}{dx} - 1\right)^{n+l} x^{n+l} \\ &= (-)^{n+l} \left(\frac{d}{dx}\right)^{2l+1} \sum_{k=0}^{n+l} \frac{(n+l)!}{(n+l-k)!k!} \left(-\frac{d}{dx}\right)^k x^{n+l} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= (-)^{n+l} \sum_{k=0}^{n-l-1} (-)^k \frac{(n+l)!}{(n+l-k)!k!} \frac{(n+l)!}{(n-l-1-k)!} x^{n-l-1-k} \\
&= (-)^{n+l} (n+l)! \left\{ \frac{1}{(n-l-1)!} x^{n-l-1} - \frac{(n+l)}{1!} \frac{1}{(n-l-2)!} x^{n-l-2} \right. \\
&\quad \left. + \dots + (-)^{n-l-1} \frac{(n+l)!}{(2l+1)!(n-l-1)!} \right\} \\
&= (-)^{n+l} (-)^{n-l-1} (n+l)! \frac{(n+l)!}{(2l+1)!(n-l-1)!} \\
&\quad \times \left\{ \frac{(2l+1)!}{(n+l)!} (-x)^{n-l-1} + (2l+1)! \frac{(n-l-1)}{(n+l-1)!} (-x)^{n-l-2} + \dots + 1 \right\}.
\end{aligned}$$

Вираз у фігурних дужках і є нашим поліномом $L(x)$. Отже,

$$L_{n+l}^{2l+1}(x) = -\frac{[(n+l)!]^2}{(2l+1)!(n-l-1)!} L(x).$$

Використовуючи для $L(x)$ його компактний вигляд, можна також записати, що

$$L_{n+l}^{2l+1}(x) = -\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} x^{-(2l+1)} e^x \left(\frac{d}{dx} \right)^{n-l-1} e^{-x} x^{n+l}.$$

Таким чином, отримуємо

$$w(x) = -a_0 \frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{[(n+l)!]^2} L_{n+l}^{2l+1}(x).$$

Збираючи одержані результати разом і перепозначаючи сталі величини, запишемо вираз для радіальної хвильової функції в такому вигляді:

$$R_{n,l}(r) = C_{n,l} \left(\frac{2\rho}{n} \right)^l e^{-\rho/n} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2\rho}{n} \right),$$

де $C_{n,l}$ — стала нормування. Повна хвильова функція

$$\psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) R_{n,l}(r)$$

повинна нормуватись на одиницю, тобто

$$\int |\psi_{n,l,m}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1,$$

а у сферичних координатах

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 \int_0^\infty r^2 |R_{n,l}(r)|^2 dr = 1.$$

Інтеграл за кутами через нормованість сферичної функції дають одиницю, і звідси випливає умова нормування для радіальної функції:

$$\int_0^\infty r^2 R_{n,l}^2(r) dr = 1.$$

Знайдімо з цієї умови величину $C_{n,l}$:

$$C_{n,l}^2 \int_0^\infty \left(\frac{2\rho}{n}\right)^{2l} e^{-2\rho/n} \left(L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right)\right)^2 r^2 dr = 1.$$

Уведімо змінну $x = 2\rho/n = 2r/na_B$,

$$C_{n,l}^2 \left(\frac{na_B}{2}\right)^3 I = 1,$$

де інтеграл

$$I = \int_0^\infty x^{2l+2} e^{-x} \left[L_{n+l}^{2l+1}(x)\right]^2 dx.$$

Обчислюємо його, використовуючи компактний вираз для одного з приєднаних поліномів Лагерра:

$$I = - \int_0^\infty x^{2l+2} L_{n+l}^{2l+1}(x) \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} x^{-(2l+1)} \left(\frac{d}{dx}\right)^{n-l-1} e^{-x} x^{n+l} dx.$$

Інтегруємо частинами:

$$I = - \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} \left\{ x L_{n+l}^{2l+1}(x) \left(\frac{d}{dx}\right)^{n-l-2} e^{-x} x^{n+l} \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{d(x L_{n+l}^{2l+1}(x))}{dx} \left(\frac{d}{dx}\right)^{n-l-2} e^{-x} x^{n+l} dx \right\}.$$

Позаінтегральний член дорівнює нулеві, тому багатократно інтегрування дає

$$I = (-)^{n-l} \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} \int_0^\infty e^{-x} x^{n+l} \left(\frac{d}{dx} \right)^{n-l-1} \left(x L_{n+l}^{2l+1}(x) \right) dx.$$

Унаслідок того, що $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ є поліном степеня $(n-l-1)$, то похідні під інтегралом залишають внесок лише двох найстарших членів полінома:

$$\left(\frac{d}{dx} \right)^{n-l-1} \left(x L_{n+l}^{2l+1}(x) \right) = (-)^{n+l} (n+l)! [(n-l)x - (n+l)(n-l-1)],$$

$$\begin{aligned} I &= \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1)!} \left\{ (n-l) \int_0^\infty e^{-x} x^{n+l+1} dx \right. \\ &\quad \left. - (n+l)(n-l-1) \int_0^\infty e^{-x} x^{n+l} dx \right\} \\ &= \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1)!} \{ (n-l)(n+l+1)! - (n+l)(n-l-1)(n+l)! \} \\ &= \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} \{ (n-l)(n+l+1) - (n+l)(n-l-1) \} \\ &= \frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} 2n. \end{aligned}$$

Тепер для сталої нормування знаходимо

$$C_{n,l} = -\sqrt{\frac{4}{n^4 a_B^3} \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}.$$

Уже не раз зазначалось, що стала нормування обчислюється з точністю до фазового множника $e^{i\alpha}$ з принципово невизначеною фазою α , яка не впливає на фізичні результати. Тут нам зручно вибрати $\alpha = \pi$, чим фіксується додатний знак хвильової функції основного стану. Фактично знак “мінус” у сталій нормування тягнеться зі стандартного означення приєднаних поліномів Лагерра.

Закінчуючи, нарешті, цю “містерію формул”, знаходимо остаточний вираз для радіальної функції:

$$R_{n,l}(r) = -\sqrt{\frac{4}{n^4 a_B^3} \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l e^{-\rho/n} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2\rho}{n}\right).$$

Цим виразом завершуємо розв’язок квантовомеханічної задачі про рух електрона в полі кулонівського потенціалу для зв’язаних станів (проблема Кеплера). Хвильова функція $\psi_{n,l,m}(\mathbf{r})$ залежить від трьох квантових чисел: n — головного квантового числа, l — орбітального квантового числа та квантового числа m , яке називають магнітним квантовим числом з огляду на те, що воно визначає рівні енергії в магнітному полі. Енергія E_n залежить лише від головного квантового числа n . Той факт, що E_n не залежить від магнітного квантового числа, пов’язаний із симетрією гамільтоніана стосовно поворотів навколо довільної осі у просторі. Про це вже йшла мова. А те, що енергетичні рівні вироджені й за орбітальним квантовим числом l , є “випадковістю”. Ця “випадковість” указує на додаткову симетрію гамільтоніана водневої задачі, яка спричиняє існування додаткового інтеграла руху, оператор якого не комує з операторами інших інтегралів руху $\hat{\mathbf{L}}^2$, \hat{L}_z . Цим цікавим питанням ми займемось у §43.

Кратність виродження

$$g = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l 1 = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

Основному станові відповідає такий набір квантових чисел:

$$n = 1, \quad l = 0, \quad m = 0,$$

а хвильова функція

$$\psi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = Y_{0,0}(\theta, \varphi) R_{1,0}(r),$$

після простих підстановок цих чисел у загальні вирази

$$\psi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\rho}.$$

Відповідно енергія основного стану

$$E_1 = -\frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

Наступний, 4-кратно вироджений, збуджений стан характеризується такими квантовими числами:

$$n = 2, \quad l = 0, \quad m = 0;$$

$$n = 2, \quad l = 1, \quad m = 0, \pm 1.$$

Енергії

$$E_2 = -\frac{me^4}{8\hbar^2}$$

відповідають чотири хвильові функції:

$$\psi_{2,0,0}(\mathbf{r}) = Y_{0,0}(\theta, \varphi) R_{2,0}(r),$$

$$\psi_{2,1,0}(\mathbf{r}) = Y_{1,0}(\theta, \varphi) R_{2,1}(r),$$

$$\psi_{2,1,1}(\mathbf{r}) = Y_{1,1}(\theta, \varphi) R_{2,1}(r),$$

$$\psi_{2,1,-1}(\mathbf{r}) = Y_{1,-1}(\theta, \varphi) R_{2,1}(r).$$

Кутові функції виписувались раніше:

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta.$$

Радіальні функції отримуємо із загального виразу для $R_{n,l}(r)$:

$$R_{2,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{2a_B^3}} (1 - \rho/2) e^{-\rho/2},$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{\sqrt{6a_B^3}} (\rho/2) e^{-\rho/2}.$$

Для головного квантового числа $n = 3$:

$$R_{3,0}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}a_B^3} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3},$$

$$R_{3,1}(r) = \frac{4}{81\sqrt{6}a_B^3} (6\rho - \rho^2) e^{-\rho/3},$$

$$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}a_B^3} \rho^2 e^{-\rho/3}.$$

Радіальні функції $R_{n,l}(r)$ визначають густину ймовірності $4\pi r^2 R_{n,l}^2(r)$ розподілу “електронної хмари” вздовж радіуса r . Наприклад, для основного стану густина ймовірності

$$r^2 R_{1,0}^2 = \frac{4r^2}{a_B^3} e^{-2r/a_B}$$

має максимальне значення при $r = a_B$. Це означає, що найбільш імовірне значення відстані, на якій в атомі водню знаходиться електрон в основному стані, дорівнює борівському радіусу. Отже, величина $a_B \simeq 0.529 \text{ \AA}$ дає прикидні розміри атома. Функції збуджених станів мають більше число максимумів, а отже, є більше значень найімовірніших відстаней електрона від ядра. Це відповідає класичним уявленням про орбіти в проблемі Кеплера.

Стани з різними значеннями орбітального квантового числа l позначають спеціальними символами: s -стан відповідає $l = 0$; p -стан — $l = 1$, d -стан — $l = 2$; f -стан — $l = 3$. Ці позначення походять від характеристики серій спектральних ліній, що “висвічуються” атомами при переході з цих станів на інші. А саме, символи s, p, d, f — це перші літери англійських слів sharp, principal, diffuse, fundamental, тобто “різка”, “головна”, “розмита”, “фундаментальна” серії. Далі нумерація станів (для $l > 3$) йде за латинським алфавітом: g, h, \dots . Отже, стан $\psi_{1,0,0}$ позначають як $|1s\rangle$, це означає, що $n = 1$, а $l = 0$. При $n = 2$ маємо стани $|2s\rangle$ та $|2p\rangle$, причому останніх є три, відповідно до $m = 0, \pm 1$. На рис. 43 зображені енергетичні рівні атома водню, а також переходи для спектральних серій Лаймана, Бальмера та загальноприйняті назви

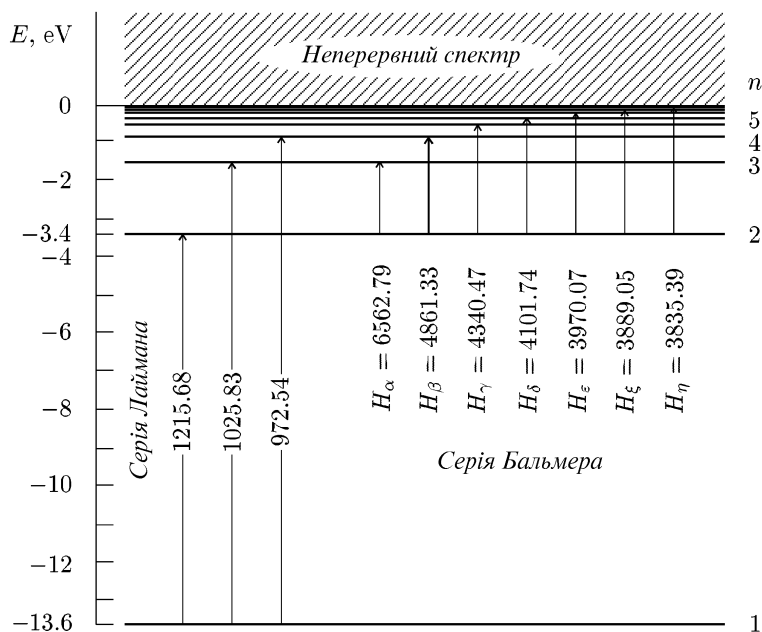


Рис. 43. Енергетичні рівні атома водню. Числа біля ліній, що з'єднують рівні, — довжини хвиль світла в ангстремах, яке випромінює або поглинає атом при переході електрона між цими рівнями.

спектральних ліній, таких, як H_α та H_β . Лінія H_β , яка є реперною лінією, відповідає частоті переходу $\omega = (E_4 - E_2)/\hbar$.

Цікаво дослідити також кутовий розподіл електронної густини. Стани з $l = 0$, тобто s -стани, характеризуються сферично-симетричним розподілом, оскільки функція $|Y_{0,0}(\theta, \varphi)|^2 = 1/4\pi$ не залежить від кутів (див. рис. 44). Для p -станів маємо кутовий розподіл, який залежить від полярного кута θ . Два можливі випадки з $m = 0$ та $m = \pm 1$ цієї залежності теж зображені на рис. 44.

Зазначимо, що такий розподіл за кутами є характерним не лише для атома водню, а для будь-якого атома із центрально-симетричним потенціалом. Коли атоми вступають у хімічний зв'язок, то енергія молекулярної системи може набувати мінімально можливого значення і при інших кутових розподілах, хвильові функції

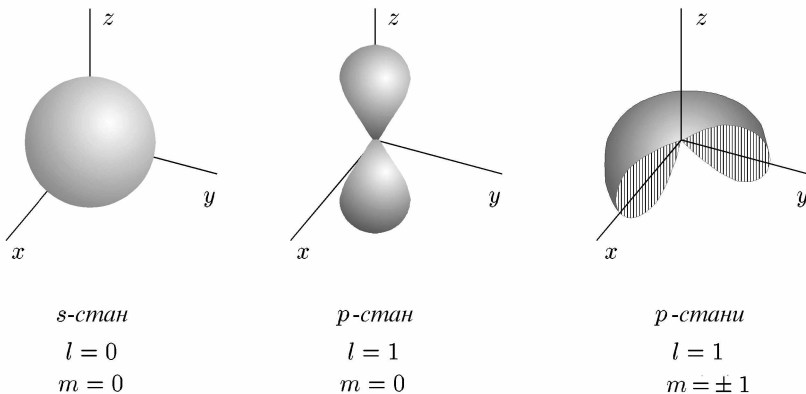


Рис. 44. Кутовий розподіл електронної густини в атомі для різних станів.

яких є лінійними комбінаціями сферичних функцій і які, згідно з принципом суперпозиції, також можуть існувати. Наприклад, утворимо з трьох функцій p -стану три нові нормовані хвильові функції:

$$|p_x\rangle = \frac{Y_{1,-1}(\theta, \varphi) - Y_{1,1}(\theta, \varphi)}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi,$$

$$|p_y\rangle = -\frac{Y_{1,-1}(\theta, \varphi) + Y_{1,1}(\theta, \varphi)}{i\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi,$$

$$|p_z\rangle = Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta.$$

Ці так звані p -орбіталі цікаві тим, що максимуми густини ймовірності, як бачимо, орієнтовані вздовж осей x, y, z (що й відбито в позначеннях). Звідси впливає просторова напрямленість хімічного зв'язку.

Тепер коротко зупинимось на хвильових функціях водневої задачі для неперервних значень енергії, тобто розглядаємо незв'язаний рух електрона. Це відповідає в класичному випадку рухові

по гіперболічних та параболічних траєкторіях. Енергія набуває неперервний ряд значень

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

де k — хвильовий вектор. Радіальну функцію для неперервного спектра, як уже відзначалось у §39, запишемо так:

$$R(r) = e^{\pm ir \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}} r^l w,$$

причому функція w задовольняє те ж рівняння, що й функція w для дискретного спектра. Однак тепер w вже не є поліномом, а зображається степеневим рядом, який не обривається. Зауважимо, що ці функції є аналітично спорідненими. Справді, якщо розглянути задачу в попередніх позначеннях, то число n тепер є чисто уявним,

$$n = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{1}{\sqrt{-E / \frac{me^4}{2\hbar^2}}} = \frac{1}{i\sqrt{E / \frac{me^4}{2\hbar^2}}} = \frac{1}{ika_B},$$

як і змінна $x = 2\rho/n = 2ik\rho a_B$. Тому w можна зобразити безмежним рядом із коефіцієнтами a_k , які пов'язані тими ж рекурентними співвідношеннями, що й для дискретного спектра, лише із заміною n на $1/ika_B$ та x на $2ik\rho a_B$. Ми не будемо докладніше зупинятися на властивостях хвильової функції неперервного спектра. Укажемо лише на те, що остаточні результати, отримані для дискретного спектра, зокрема для матричних елементів операторів, можна аналітично продовжувати на випадок неперервного спектра, використовуючи ці заміни.

Приклад 1. Середні в теорії атома водню. Використовуючи теорему, доведену в прикладі до §18, про те, що

$$\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right\rangle = \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial \lambda},$$

де λ — деякий параметр, від якого залежить гамільтоніан \hat{H} , знайдемо середні значення кінетичної енергії, а також величини $\langle 1/r \rangle$ і $\langle 1/r^2 \rangle$ для електрона в атомі водню:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}.$$

Якщо покласти $\lambda = m$, то з теореми випливає, що середнє значення кінетичної енергії

$$\left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right\rangle = -m \frac{dE}{dm},$$

де повна енергія

$$E = \langle \hat{H} \rangle = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2},$$

n — головне квантове число. Отже,

$$\left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right\rangle = \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}.$$

Далі при $\lambda = e^2$ маємо

$$-\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{dE}{de^2}$$

або

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n^2 a_B}.$$

Для обчислення $\langle 1/r^2 \rangle$ скористаємось тим, що наш гамільтоніан для радіального рівняння Шредингера (див. §39) має вигляд:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}.$$

Вибиремо в ролі параметра λ орбітальне квантове число l . Отже, $\lambda = l$ і наша теорема дає

$$\left\langle \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2l+1}{r^2} \right\rangle = \frac{dE}{dl}.$$

Нагадаємо, що головне квантове число $n = n_r + l + 1$, де n_r — радіальне квантове число. Тому $dE/dl = me^4/\hbar^2 n^3$. У результаті отримуємо:

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{a_B^2 n^3 (l+1/2)}.$$

Середнє значення відцентрової енергії

$$\left\langle \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right\rangle = \frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{l(l+1)}{n^3 (l+1/2)}.$$

Різниця між середнім значенням повної кінетичної енергії та енергією відцентрового руху дає середнє значення кінетичної енергії радіального руху:

$$\left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\rangle = \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right\rangle = \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n(l+1/2)} \right],$$

де

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$$

— оператор радіальної компоненти імпульсу.

Приклад 2. Середні значення $\langle r^k \rangle$ для атома водню. Запишемо гамільтоніан задачі в такому вигляді:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} - \frac{\alpha}{r},$$

де

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$$

— оператор радіальної компоненти імпульсу, $\hat{\mathbf{L}}^2$ — квадрат оператора орбітального моменту кількості руху, $\alpha = e^2$. Очевидно

$$[r, \hat{p}] = i\hbar,$$

$$\hat{r} = \frac{[r, \hat{H}]}{i\hbar} = \frac{[r, \hat{p}^2]}{2mi\hbar} = \frac{\hat{p}}{m},$$

$$\hat{p} = \frac{[\hat{p}, \hat{H}]}{i\hbar} = \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{p}, \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} - \frac{\alpha}{r} \right] = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr^3} - \frac{\alpha}{r^2}.$$

Для будь-якого оператора \hat{f} , незалежного явно від часу, виконується рівність

$$\langle \hat{f} \rangle = \frac{\langle [\hat{f}, \hat{H}] \rangle}{i\hbar} = 0,$$

де усереднення відбувається за стаціонарними станами $\langle \dots \rangle = \langle n | (\dots) | n \rangle$. Використаймо цю рівність для обчислення середніх значень від степенів модуля радіус-вектора.

Нехай $\hat{f} = \hat{p}r$. Далі з $\langle \hat{f} \rangle = 0$ маємо

$$\langle \hat{p}r \rangle + \langle \hat{p}\hat{r} \rangle = 0,$$

$$\left\langle \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr^2} \right\rangle - \left\langle \frac{\alpha}{r} \right\rangle + \left\langle \frac{\hat{p}^2}{m} \right\rangle = 0,$$

$$\left\langle \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr^2} \right\rangle - \left\langle \frac{\alpha}{r} \right\rangle + 2 \left\langle \left(\hat{H} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + \frac{\alpha}{r} \right) \right\rangle = 0.$$

Звідси

$$2\langle \hat{H} \rangle + \left\langle \frac{\alpha}{r} \right\rangle = 0$$

або

$$2E_n + \alpha \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = 0.$$

Ця рівність відома як теорема вірталу. Оскільки повна енергія $E_n = -m\alpha^2/2\hbar^2 n^2$, $n = 1, 2, \dots$, то

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{a_B n^2}.$$

Нехай $\hat{f} = r\hat{p}r$. Тепер $\langle \hat{f} \rangle = 0$ дає:

$$\langle \hat{r} \hat{p} r \rangle + \langle r \hat{p} \hat{r} \rangle + \langle r \hat{p} \hat{r} \rangle = 0,$$

$$\left\langle \frac{\hat{p}^2}{m} r \right\rangle + \left\langle r \left(\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr^3} - \frac{\alpha}{r^2} \right) r \right\rangle + \left\langle r \frac{\hat{p}^2}{m} \right\rangle = 0,$$

$$2 \left\langle \left(\hat{H} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + \frac{\alpha}{r} \right) r \right\rangle + \left\langle \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr} - \alpha \right\rangle + 2 \left\langle r \left(\hat{H} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + \frac{\alpha}{r} \right) \right\rangle = 0,$$

$$4E_n \langle r \rangle + 3\alpha - \left\langle \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr} \right\rangle = 0, \quad \langle r \rangle = -\frac{3\alpha - \langle \hat{\mathbf{L}}^2/mr \rangle}{4E_n}.$$

Ураховуючи середнє значення енергії, квадрата моменту імпульсу і $\langle 1/r \rangle$, знаходимо

$$\langle r \rangle = \frac{3\alpha - \hbar^2 l(l+1)/ma_B n^2}{2m\alpha^2/\hbar^2 n^2}.$$

Остаточно

$$\langle r \rangle = \frac{a_B}{2} [3n^2 - l(l+1)].$$

Нехай тепер $\hat{f} = \hat{p}$. З $\langle \hat{p} \rangle = 0$ знаходимо

$$\left\langle \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr^3} - \frac{\alpha}{r^2} \right\rangle = 0,$$

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{m} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \left\langle \frac{\alpha}{r^2} \right\rangle.$$

Таким чином,

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \frac{1}{a_B l(l+1)},$$

а з використанням виразу для $\langle 1/r^2 \rangle$ з попереднього прикладу в результаті маємо:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{1}{a_B^3 n^3 l(l+1)(l+1/2)}.$$

Нехай тепер ермітовий оператор $\hat{f} = \varphi\hat{p} + \text{e.c.}$, де е.с. означає ермітово спряжений доданок, $\varphi = \varphi(r)$. З умови $\langle \hat{f} \rangle = 0$, знаходимо рівняння $\langle \varphi\hat{p} +$

$\varphi \hat{p} + \text{e.c.} \rangle = 0$. Оскільки $\dot{\varphi} = [\varphi, \hat{H}]/i\hbar = [\varphi, \hat{p}^2]/2mi\hbar = (\varphi' \hat{p} + \hat{p} \varphi')/2m = \varphi' \hat{p}/m - i\hbar \varphi''/2m$, то наше рівняння набуває вигляду:

$$\frac{1}{m} \langle \varphi' \hat{p}^2 \rangle - \frac{i\hbar}{2m} \langle \varphi'' \hat{p} \rangle + \langle \varphi \left(\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr^3} - \frac{\alpha}{r^2} \right) \rangle + \langle \text{e.c.} \rangle = 0$$

або

$$\frac{1}{m} \langle \varphi' \hat{p}^2 + \hat{p}^2 \varphi' \rangle - \frac{i\hbar}{2m} \langle \varphi'' \hat{p} - \hat{p} \varphi'' \rangle + 2 \langle \varphi \left(\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{mr^3} - \frac{\alpha}{r^2} \right) \rangle = 0,$$

тут штрихи біля φ означають похідні за r .

Перетворення в цьому виразі, аналогічні до попередніх, приводять до рівняння

$$4 \left\langle \varphi' \left[E_n - \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{\alpha}{r} \right) \right] \right\rangle + \frac{\hbar^2}{2m} \langle \varphi''' \rangle + 2 \left\langle \varphi \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^3} - \frac{\alpha}{r^2} \right) \right\rangle = 0,$$

яке називають узагальненою теоремою віріалу (див. також Приклад 1 до §21).

Підставляючи $\varphi = r^k$, $k = 0, 1, 2$ отримаємо звідси попередні результати. При $k = 3, 4$ з використанням обчисленого вище $\langle r \rangle$, знайдемо:

$$\langle r^2 \rangle = a_B^2 \frac{n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)],$$

$$\langle r^3 \rangle = a_B^3 \frac{n^2}{8} [35n^4 + 25n^2 - 30n^2 l(l+1) + 3l(l+1)(l^2 + l - 2)].$$

Приклад 3. Обчислити енергетичні рівні частинки E в полі $U = A/r^2 - e^2/r$.

Додаючи частину потенціалу A/r^2 до відцентрової енергії частинки, замінюю

$$l(l+1) + 2mA/\hbar^2 = l'(l'+1),$$

$$l' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(2l+1)^2 + \frac{8mA}{\hbar^2}}$$

зводимо задачу до кулонівської з “орбітальним” квантовим числом l' , для якої рівні енергії $\varepsilon = -E / \frac{me^4}{2\hbar^2} = 1/(n_r + l' + 1)^2$, і остаточно знаходимо

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \left/ \left(n_r + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(2l+1)^2 + \frac{8mA}{\hbar^2}} \right)^2 \right.,$$

$n_r = 0, 1, 2, \dots$ — радіальне квантове число.

§ 42. Атом водню. Метод факторизації

Застосуємо метод факторизації до розв'язку радіального рівняння Шредингера водневої задачі, запозиченого з попереднього параграфа (у знерозмірених змінних):

$$\left(-\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho}\right)\chi = \frac{E}{me^4/2\hbar^2}\chi.$$

Отже, стартуємо з уведення операторів

$$\hat{A} = \frac{d}{d\rho} + W,$$

$$\hat{A}^+ = -\frac{d}{d\rho} + W,$$

де двопараметричний суперсиметричний потенціал

$$W = \alpha + \frac{\beta}{\rho}.$$

Тепер радіальне рівняння записуємо так:

$$(\hat{A}^+ \hat{A} + \varepsilon)\chi = \frac{E}{me^4/2\hbar^2}\chi,$$

тут енергія факторизації

$$\varepsilon = -\alpha^2,$$

а параметри α та β задовольняють рівняння

$$\beta(\beta + 1) = l(l + 1),$$

$$\alpha\beta = -1.$$

Далі крок за кроком ідемо за сценарієм методу факторизації. З рівняння

$$\hat{A}\chi = 0$$

знаходимо хвильову функцію найнижчого стану при фіксованому значенні орбітального квантового числа l :

$$\left(\frac{d}{d\rho} + \alpha + \frac{\beta}{\rho}\right)\chi = 0.$$

Звідки легко отримуємо розв'язок

$$\chi = C\rho^{-\beta}e^{-\alpha\rho}.$$

Сталу C обчислюємо з умови нормування цієї функції:

$$|C|^2 \int_0^{\infty} \rho^{-2\beta} e^{-2\alpha\rho} d\rho = 1$$

або, пригадуючи, що $r = \rho a_B$, робимо заміну змінної $x = 2\alpha\rho$ і одержуємо

$$|C|^2 a_B \left(\frac{1}{2\alpha}\right)^{1-2\beta} \int_0^{\infty} x^{-2\beta} e^{-x} dx = 1.$$

Звідси знаходимо C , і хвильова функція

$$\chi_{0,l}(r) = \sqrt{\frac{(2\alpha)^{1-2\beta}}{a_B \Gamma(1-2\beta)}} \rho^{-\beta} e^{-\alpha\rho}.$$

З умови збіжності інтеграла нормування отримуємо, що $\alpha > 0$, $\beta < 1/2$, і тому з двох можливих розв'язків наведеного вище рівняння на β , а саме, $\beta_1 = l$, $\beta_2 = -(l+1)$, вибираємо другий:

$$\beta = -(l+1), \quad \alpha = 1/(l+1),$$

причому енергія факторизації

$$\varepsilon = -\frac{1}{(l+1)^2}.$$

З урахуванням цих значень величин α та β записуємо хвильову функцію найнижчого стану при фіксованому l :

$$\chi_{0,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{l+1}\right)^{2l+3} \frac{1}{a_B \Gamma(2l+3)}} \rho^{l+1} e^{-\rho/(l+1)}.$$

Рівні енергії E_n визначаємо, згідно §23, з умови

$$\begin{aligned} W^2(\rho; \alpha_{n-1}, \beta_{n-1}) + W'(\rho; \alpha_{n-1}, \beta_{n-1}) \\ = W^2(\rho; \alpha_n, \beta_n) - W'(\rho; \alpha_n, \beta_n) + \Delta_n, \end{aligned}$$

де

$$W(\rho; \alpha_n, \beta_n) = \alpha_n + \frac{\beta_n}{\rho},$$

а

$$E / \frac{me^4}{2\hbar^2} = \varepsilon + \sum_{n'=1}^n \Delta_{n'}.$$

З цієї умови маємо, що

$$\begin{aligned} \alpha_{n-1}^2 + \frac{2\alpha_{n-1}\beta_{n-1}}{\rho} + \frac{\beta_{n-1}(\beta_{n-1} - 1)}{\rho^2} \\ = \alpha_n^2 + \frac{2\alpha_n\beta_n}{\rho} + \frac{\beta_n(\beta_n + 1)}{\rho^2} + \Delta_n \end{aligned}$$

і отже, знаходимо таку систему рівнянь для невідомих параметрів α_n та β_n :

$$\begin{aligned} \alpha_n \beta_n &= \alpha_{n-1} \beta_{n-1}, \\ \beta_n (\beta_n + 1) &= \beta_{n-1} (\beta_{n-1} - 1), \\ \Delta_n &= \alpha_{n-1}^2 - \alpha_n^2. \end{aligned}$$

Пам'ятаючи умови на α та β , звідси одержуємо

$$\beta_n = \beta_{n-1} - 1,$$

тобто

$$\beta_n = \beta_{n-1} - 1 = \beta_{n-2} - 2 = \dots = \beta_0 - n$$

або

$$\beta_n = -(l + 1 + n),$$

оскільки $\beta_0 = \beta = -(l + 1)$. Розв'язок $\beta_n = -\beta_{n-1} = (-)^{n+1}(l + 1)$ нам не підходить, тому що для непарних індексів n цей параметр $\beta_n > 1$, що суперечить нашій попередній вимозі $\beta < 1/2$. Далі

$$\alpha_n \beta_n = \alpha_{n-1} \beta_{n-1} = \dots = \alpha_0 \beta_0 = \alpha \beta = -1,$$

тому

$$\alpha_n = -\frac{1}{\beta_n} = \frac{1}{l+1+n}$$

і нарешті,

$$\Delta_n = \frac{1}{(l+n)^2} - \frac{1}{(l+1+n)^2}.$$

Тепер визначаємо рівні енергії:

$$E/\frac{me^4}{2\hbar^2} = -\frac{1}{(l+1)^2} + \sum_{n'=1}^n \frac{1}{(l+n')^2} - \sum_{n'=1}^n \frac{1}{(l+1+n')^2}.$$

Тут перший доданок компенсує внесок від першої суми при $n' = 1$, а всі решта доданків першої суми скорочують відповідні доданки другої суми, за винятком останнього $n' = n$, і в результаті лише він і залишається:

$$E/\frac{me^4}{2\hbar^2} = -\frac{1}{(l+1+n)^2}.$$

Отже, рівні енергії

$$E_{n,l} = -\frac{me^4}{2\hbar^2(n+l+1)^2}$$

збігаються з формулою Бора, тут $n = 0, 1, 2, \dots$ — це радіальне квантове число.

Переходимо до хвильових функцій збуджених станів ($n \geq 1$). За означенням,

$$\begin{aligned} \chi_{n,l}(r) &= \frac{1}{\sqrt{(\Delta_1 + \dots + \Delta_n)(\Delta_2 + \dots + \Delta_n) \dots \Delta_n}} \\ &\times \hat{A}^+(\alpha, \beta) \hat{A}^+(\alpha_1, \beta_1) \dots \hat{A}^+(\alpha_{n-1}, \beta_{n-1}) \chi_{0,l}(\rho; \alpha_n, \beta_n). \end{aligned}$$

Підставляючи в це рівняння явні значення всіх величин для радіальної функції $R_{n,l}(r) = \chi_{n,l}(r)/r$, маємо:

$$R_{n,l}(r) = (-)^n \sqrt{\left(\frac{2}{n+l+1}\right)^{2l+2n+3}}$$

$$\begin{aligned} & \times \frac{1}{\sqrt{a_{\text{B}}^3 \Gamma(2l + 2n + 3)(\Delta_1 + \dots + \Delta_n)(\Delta_2 + \dots + \Delta_n) \dots \Delta_n}} \\ & \times \frac{1}{\rho} \left(-\frac{d}{d\rho} + \frac{1}{l+1} - \frac{l+1}{\rho} \right) \left(-\frac{d}{d\rho} + \frac{1}{l+2} - \frac{l+2}{\rho} \right) \dots \\ & \dots \left(-\frac{d}{d\rho} + \frac{1}{l+n} - \frac{l+n}{\rho} \right) \rho^{n+l+1} e^{-\rho/(n+l+1)}. \end{aligned}$$

Беручи конкретні значення квантових чисел n, l , легко перекона-
 тись, що цей вираз точно збігається з радіальною функцією вод-
 нневої задачі з §41: саме для цього ми ввели тут додатковий фазо-
 вий множник $(-)^n$. Ще раз наголошуємо, що в цьому параграфі
 квантове число n — це радіальне квантове число, яке ми раніше
 позначали через n_r , так що тут головне квантове число дорівнює
 $(n + l + 1)$.

§ 43. Атом водню. Інтеграл руху Лапласа–Рунге–Ленца

Так зване випадкове виродження енергетичних рівнів частин-
 ки, що рухається в полі кулонівського потенціалу, вказує на існу-
 вання додаткового інтеграла руху, специфічного для цього поля.
 Щоб його виявити, почнемо розгляд на основі класичних рівнянь
 із наступним узагальненням на квантовий випадок⁵.

⁵Закон обернених квадратів для центральної сили ϵ , можливо, одним із
 найпростіших прикладів фізичних взаємодій. Як закон Ньютона для гравіту-
 ючих мас, так і закон Кулона для нерухомих зарядів були винайдені на під-
 ставі експериментальних спостережень. Іммануїл Кант (1724–1804) зрозумів,
 що закон обернених квадратів є наслідком тривимірності нашого простору.
 Справді, у D -вимірному просторі силові лінії поля, джерелом яких є заряд
 або гравітуюча маса, зі збільшенням відстані від джерела розподіляються на
 чимраз більшу поверхню сфери радіуса r . Площа сфери зростає як r^{D-1} , а от-
 же, густина силових ліній, що проходять через поверхню сфери, і сама сила
 спадають як $1/r^{D-1}$. Відповідне спадання для потенціалу поля визначається
 законом $1/r^{D-2}$.

Для існування стійких орбіт, наприклад, планет, що рухаються навколо
 зірок або (класичною мовою) електронних орбіт в атомі, необхідно, щоб від-
 центровий потенціал $\sim 1/r^2$ спадав із відстанню швидше, ніж потенціал поля
 $1/r^{D-2}$. В іншому випадку рух буде нестійким і будемо мати або падіння тіл
 на центр або віддалення їх на безмежність. Отже, для існування зв'язаних

Запишемо рівняння руху Ньютона для частинки масою m , що рухається в полі центральної сили з потенціалом $U = U(r)$:

$$m\dot{\mathbf{v}} = -\frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dU}{dr}.$$

Помножимо це рівняння векторно справа на момент кількості руху $\mathbf{L} = [\mathbf{r}\mathbf{p}] = m[\mathbf{r}\mathbf{v}]$,

$$[\dot{\mathbf{v}}\mathbf{L}] = -\frac{1}{r} \frac{dU}{dr} [\mathbf{r}[\mathbf{r}\mathbf{v}]].$$

Розпишемо подвійний векторний добуток і нагадаємо, що $\dot{\mathbf{L}} = 0$:

$$\frac{d}{dt} [\mathbf{v}\mathbf{L}] = -\frac{1}{r} \frac{dU}{dr} (\mathbf{r}(\mathbf{r}\mathbf{v}) - \mathbf{v}r^2).$$

Далі

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right) = \frac{\mathbf{v}}{r} - \frac{\mathbf{r}}{r^2} \frac{dr}{dt} = \frac{\mathbf{v}}{r} - \frac{\mathbf{r}(\mathbf{r}\mathbf{v})}{r^3},$$

тому

$$\frac{d}{dt} [\mathbf{v}\mathbf{L}] = \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} r^3 \frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right),$$

або

$$\frac{d}{dt} [\mathbf{v}\mathbf{L}] - r^2 \frac{dU}{dr} \frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right) = 0.$$

Перед нами несподівано виникла можливість отримати якісно новий нетривіальний інтеграл руху. Справді, якщо поле таке, що

$$-r^2 \frac{dU}{dr} = \alpha = \text{const},$$

станів необхідно, щоб $2 > D - 2$, тобто $D < 4$. Якщо вимірність простору є більшою, ніж три, то в ньому не можуть існувати ні атоми, ні планетарні системи, ні зірки, ні галактики. Коли вимірність простору є меншою від трьох, то в ньому не існує вільного руху тіл: для $D = 1$ потенціал зростає пропорційно до r , а при $D = 2$ маємо потенціал $\sim \ln r$. В обох випадках силовий центр, урешті-решт, притягне на себе пробне тіло.

Отже, лише у випадку $D = 3$ можуть бути як зв'язані стани, так і вільний рух частинок, що дозволяє утворюватись і розпадатись складним структурам на атомному рівні та в макросвіті.

Саме завдяки цьому й існують такі свідки нашого Світу, як ми з Вами. В інших Світах, для яких Природа пробувала "легалізувати" інші компактифіковані вимірності простору, таких свідків немає.

тобто потенціал

$$U = \frac{\alpha}{r}$$

є кулонівським, то

$$\frac{d}{dt} \left([\mathbf{v}\mathbf{L}] + \alpha \frac{\mathbf{r}}{r} \right) = 0.$$

Таким чином, вектор

$$\mathbf{A} = [\mathbf{v}\mathbf{L}] + \alpha \frac{\mathbf{r}}{r}$$

є інтегралом руху, $\dot{\mathbf{A}} = 0$. Цей вектор був відомий ще П. С. Лапласові (1799 р.), а пізніше його досліджували К. Рунге (1919 р.) та В. Ленц (1924 р.)⁶.

Маючи в розпорядженні цей інтеграл руху, легко знайти траєкторію частинки. Помноживши його скалярно на радіус-вектор, одержуємо

$$(\mathbf{r}\mathbf{A}) = \frac{1}{m}(\mathbf{r}[\mathbf{p}\mathbf{L}]) + \alpha \frac{(\mathbf{r}\mathbf{r})}{r}.$$

Циклічно переставляючи вектори в мішаному добутку, отримаємо

$$rA \cos \varphi = \frac{L^2}{m} + \alpha r,$$

де кут φ — це кут між радіус-вектором \mathbf{r} і сталим напрямком, який задає вектор \mathbf{A} . Звідси знаходимо рівняння траєкторії

$$r = \frac{L^2/m}{-\alpha + A \cos \varphi},$$

яка є конічним перерізом.

⁶Насправді, історія цього інтеграла руху сягає часів І. Ньютона (див. Н. Goldstein, Am. J. Phys. **44**, No. 11, 1123 (1976)). Учень Й. Бернуллі Я. Германн у 1710 році опублікував працю, в якій, інтегруючи рівняння руху тіла, що рухається під дією сили, обернено-пропорційної до квадрата відстані, знайшов як сталу інтегрування величину A . Пізніше Й. Бернуллі показав, що зберігається й напрям вектора \mathbf{A} .

Знайдемо зв'язок модуля вектора \mathbf{A} з повною енергією E . Піднесемо вектор \mathbf{A} до квадрата:

$$\begin{aligned} A^2 &= \left(\frac{[\mathbf{pL}]}{m} + \frac{\alpha \mathbf{r}}{r} \right)^2 = \frac{([\mathbf{pL}][\mathbf{pL}])}{m^2} + \alpha^2 + 2\alpha \frac{(\mathbf{r}[\mathbf{pL}])}{rm} \\ &= \frac{\mathbf{p}}{m^2} (\mathbf{p}L^2 - \mathbf{L}(\mathbf{pL})) + \alpha^2 + 2\frac{\alpha}{r} \frac{L^2}{m}. \end{aligned}$$

Ураховуючи, що $(\mathbf{pL}) = 0$, маємо

$$A^2 = \frac{2L^2}{m} \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{\alpha}{r} \right) + \alpha^2,$$

тобто

$$A^2 = \frac{2L^2}{m} H + \alpha^2,$$

де $H = p^2/2m + \alpha/r$ — це класичний гамільтоніан. Отже,

$$A = \sqrt{\alpha^2 + \frac{2L^2}{m} E}.$$

Тепер рівняння траєкторії для $\alpha < 0$ запишемо в канонічній формі:

$$r = \frac{p}{1 + \epsilon \cos \varphi},$$

де параметр $p = L^2/m|\alpha|$, а ексцентриситет $\epsilon = \sqrt{1 + 2L^2 E/m\alpha^2}$.

Перейдемо тепер до квантовомеханічного опису. Ми не будемо детально розписувати всі перетворення — такий “верлібровий” виклад формул, можливо, спонукає Читача до самостійного виконання допоміжних вправ. Оператор, що відповідає величині \mathbf{A} , знаходимо, симетризуючи доданок із векторним добутком і беручи півсуму:

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{1}{2m} \left([\hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{L}}] - [\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{p}}] \right) + \alpha \frac{\mathbf{r}}{r}.$$

Нагадаємо, що, міняючи місцями вектори у векторному добутку, ми змінюємо знак. Величина A є інтегралом руху і у квантовому випадку

$$\hat{\mathbf{A}} \hat{H} - \hat{H} \hat{\mathbf{A}} = 0.$$

Неважко переконатись, що існують такі операторні рівності:

$$\hat{A}^2 = \alpha^2 + \frac{2}{m} (\hat{L}^2 + \hbar^2) \hat{H},$$

$$[\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{A}}] = -\frac{2i\hbar}{m} \hat{\mathbf{L}}\hat{H}, \quad (\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{L}}) = (\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{A}}) = 0.$$

Отже, оскільки оператор $\hat{\mathbf{A}}$ комутує з гамільтоніаном, то кожна компонента вектора $\hat{\mathbf{A}}$ має з \hat{H} спільну систему власних функцій. Однак компоненти вектора $\hat{\mathbf{A}}$ не комутують між собою, не комутують вони також і з компонентами вектора $\hat{\mathbf{L}}$. Це означає, згідно із загальним твердженням, установленим у §17, що існує виродження. Це і є те додаткове, або випадкове, виродження в кулонівському полі за орбітальним квантовим числом l , про яке йшлося в §41 при обговоренні розв'язку водневої задачі. Бачимо, що це додаткове виродження зумовлене особливістю саме кулонівського поля, яке дозволяє існування якісно нового інтеграла руху \mathbf{A} .

Уведімо до розгляду оператор

$$\hat{\mathbf{M}} = \left(-\frac{2}{m} \hat{H} \right)^{-1/2} \hat{\mathbf{A}},$$

для якого маємо

$$[\hat{\mathbf{M}}\hat{\mathbf{M}}] = i\hbar \hat{\mathbf{L}}.$$

Нагадаймо також, що

$$[\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{L}}] = i\hbar \hat{\mathbf{L}}.$$

Далі введімо такі оператори:

$$\hat{\mathbf{J}} = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{M}}),$$

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{M}}).$$

Вони мають властивості операторів моменту кількості руху, тобто їхні переставні співвідношення є такими:

$$[\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{J}}] = i\hbar \hat{\mathbf{J}},$$

$$[\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{S}}] = i\hbar \hat{\mathbf{S}}.$$

Крім того,

$$(\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{M}}) = (\hat{\mathbf{M}}\hat{\mathbf{L}}) = 0,$$

тому компоненти оператора $\hat{\mathbf{J}}$ з компонентами оператора $\hat{\mathbf{S}}$ комутують. Далі

$$\hat{A}^2 = -\frac{2}{m} \hat{M}^2 \hat{H}$$

і перша операторна рівність тепер має вигляд

$$0 = \alpha^2 + \frac{2}{m} (\hat{L}^2 + \hat{M}^2 + \hbar^2) \hat{H}$$

або з урахуванням того, що

$$\hat{j}^2 = \frac{1}{4} (\hat{L}^2 + \hat{M}^2),$$

маємо

$$0 = \alpha^2 + \frac{2}{m} (4\hat{j}^2 + \hbar^2) \hat{H}.$$

За своїм означенням, $\hat{\mathbf{J}}$ та його “квадрат моменту кількості руху” $\hat{\mathbf{J}}^2$ комутують з гамільтоніаном \hat{H} . Отже, вони мають спільну систему власних функцій, тому записуємо цю рівність у зображенні, де обидва оператори є діагональними

$$0 = \alpha^2 + \frac{2}{m} [4\hbar^2 j(j+1) + \hbar^2] E,$$

число $j = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$. Перепишімо цю рівність:

$$E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \frac{1}{(2j+1)^2}.$$

Уведемо квантове число $n = 2j + 1$, яке набуває значення $n = 1, 2, 3, \dots$. Тепер

$$E_n = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2 n^2}.$$

Ми отримали формулу Бора, $\alpha = -Ze^2$. Цей операторний (матричний) метод знаходження рівнів енергії електрона в атомі водню в 1926 році запропонував В. Паулі, який за декілька місяців перед Е. Шредингером знайшов вираз для E_n .

§ 44. Радіальне рівняння Шрединґера в N -вимірному просторі

Ми вже неодноразово торкались проблеми вимірності простору. Вона є надзвичайно цікавою під різними поглядами — від філософського, з обговоренням спостережуваних фізичних наслідків існування компактифікованих вимірів, до практичного використання багатовимірності для знаходження точного розв'язку рівняння Шрединґера з нескінченним числом вимірів і побудови теорії збурень, коли малим параметром слугує обернена вимірність простору.

У зв'язку з цим докладніше розглянемо рух частинки маси m в N -вимірному просторі в центральном-симетричному силовому полі. Запишемо стаціонарне рівняння Шрединґера

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + U \right) \psi(\mathbf{x}) = E \psi(\mathbf{x}),$$

де радіус-вектор частинки в декартових координатах $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_N)$, оператор імпульсу $\hat{\mathbf{p}} = (-i\hbar\partial/\partial x_1, \dots, -i\hbar\partial/\partial x_N)$, потенціальна енергія $U = U(x)$ залежить від модуля радіус-вектора $x = \sqrt{x_1^2 + \dots + x_N^2}$. Наше завдання полягає в тому, щоб записати це рівняння в гіперсферичних координатах і виділити з нього радіальну частину.

Зв'язок між декартовими (x_1, \dots, x_N) і гіперсферичними координатами для N -вимірів є таким⁷:

$$\begin{cases} x_1 = x \cos \theta_1, \\ x_2 = x \sin \theta_1 \cos \theta_2, \\ x_3 = x \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ x_{N-2} = x \sin \theta_1 \dots \sin \theta_{N-3} \cos \theta_{N-2}, \\ x_{N-1} = x \sin \theta_1 \dots \sin \theta_{N-2} \cos \varphi, \\ x_N = x \sin \theta_1 \dots \sin \theta_{N-2} \sin \varphi, \end{cases}$$

⁷Г. Бейтмен, А. Эрдейи. Высшие трансцендентные функции. Т. II. М.: Наука, 1974.

причому $x \geq 0$, $0 \leq \theta_j \leq \pi$, ($j = 1, \dots, N-2$), $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.
 Напрямні вектори осей гіперсферичної системи координат

$$\mathbf{e}_1 = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial x}, \quad \mathbf{e}_2 = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \theta_1}, \dots, \quad \mathbf{e}_{N-1} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \theta_{N-2}}, \quad \mathbf{e}_N = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \varphi}$$

є ортогональними між собою:

$$(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_j) = 0, \quad i \neq j.$$

Це легко перевірити прямими обчисленнями, що не становлять якихось труднощів.

Запишімо потрібний для нашої мети оператор Лапласа в гіперсферичних координатах, користуючись звичайною схемою переходу від декартових координат до будь-яких інших. Отже, виконуючи цю просту, але, можливо, для деякого нудну вправу, отримуємо:

$$\nabla^2 = x^{-N+1} \frac{\partial}{\partial x} x^{N-1} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{x^2} \Delta_{\theta, \varphi},$$

де кутова частина лапласіана

$$\begin{aligned} \Delta_{\theta, \varphi} &= (\sin \theta_1)^{-N+2} \frac{\partial}{\partial \theta_1} (\sin \theta_1)^{N-2} \frac{\partial}{\partial \theta_1} \\ &+ (\sin \theta_1)^{-2} (\sin \theta_2)^{-N+3} \frac{\partial}{\partial \theta_2} (\sin \theta_2)^{N-3} \frac{\partial}{\partial \theta_2} \\ &+ (\sin \theta_1 \sin \theta_2)^{-2} (\sin \theta_3)^{-N+4} \frac{\partial}{\partial \theta_3} (\sin \theta_3)^{N-4} \frac{\partial}{\partial \theta_3} \\ &+ \dots + (\sin \theta_1 \dots \sin \theta_{N-3})^{-2} (\sin \theta_{N-2})^{-1} \\ &\times \frac{\partial}{\partial \theta_{N-2}} \sin \theta_{N-2} \frac{\partial}{\partial \theta_{N-2}} + (\sin \theta_1 \dots \sin \theta_{N-2})^{-2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \end{aligned}$$

тут для скорочення запису введено позначення $\theta \equiv (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{N-2})$.

Тепер рівняння Шредингера одержуємо в такому вигляді:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} x^{-N+1} \frac{\partial}{\partial x} x^{N-1} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\hbar^2}{2m x^2} \Delta_{\theta, \varphi} + U(x) \right) \psi(\mathbf{x}) = E \psi(\mathbf{x}).$$

Бачимо, що як і в тривимірному просторі, воно дозволяє розділити змінні⁸ :

$$\psi(\mathbf{x}) = R(x)Y(\theta, \varphi),$$

де $R(x)$ — радіальна складова хвильової функції, а кутова частина $Y(\theta, \varphi)$ є сферичною гармонікою (яку часто називають також ультрасферичною гармонікою), що задовольняє рівняння Лапласа

$$\nabla^2(x^l Y(\theta, \varphi)) = 0.$$

Звідси, використовуючи наведений вище вираз для оператора ∇^2 , маємо, що

$$Y(\theta, \varphi)x^{-N+1} \frac{d}{dx} x^{N-1} \frac{d}{dx} x^l + \frac{1}{x^2} x^l \Delta_{\theta, \varphi} Y(\theta, \varphi) = 0,$$

або

$$\Delta_{\theta, \varphi} Y(\theta, \varphi) = -l(N + l - 2)Y(\theta, \varphi).$$

Якщо вимірність простору $N = 3$, то ми приходимо до вже знайомого рівняння на власні значення для звичайних сферичних функцій.

Явний вигляд кутової частини лапласіана показує, що і це рівняння дозволяє розділити змінні. Отже, функцію $Y(\theta, \varphi)$ запишемо у вигляді добутку функцій:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{e^{\pm im_{N-2}\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \times \prod_{j=0}^{N-3} A_{j+1}(\sin \theta_{j+1})^{m_{j+1}} C_{m_j - m_{j+1}}^{m_{j+1} - j/2 + N/2 - 1}(\cos \theta_{j+1}),$$

де $C_n^\nu(\cos \theta_j)$ — поліноми Гегенбауера або ультрасферичні поліноми степеня n і порядку ν , причому цілі числа $m_0 = l$,

⁸У загальному випадку при переході від декартових до криволінійних координат q_1, \dots, q_N оператор $\nabla^2 = g^{-1/2} \frac{\partial}{\partial q_i} g^{1/2} g^{ik} \frac{\partial}{\partial q_k}$, де g^{ik} — контраваріантні складові метричного тензора $g_{ik} = (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_k)$, g — детермінант матриці g_{ik} (*М. Т. Сеньків*. Векторний і тензорний аналіз. Львів: Львівський ун-т, 1990; [10]). Наприклад, для сферичних координат ($N = 3$) $g_{11} = 1$, $g_{22} = r^2$, $g_{33} = r^2 \sin^2 \theta$; $g_{ik} = 0$, $i \neq k$, а якобіан переходу $J = \sqrt{g}$.

m_1, m_2, \dots, m_{N-2} такі, що $l \geq m_1 \geq m_2 \geq \dots \geq m_{N-2} \geq 0$, A_j — сталі нормування. Ці поліноми задовольняють диференціальне рівняння

$$(1 - t^2)y'' - (2\nu + 1)ty' + n(n + 2\nu)y = 0, \quad y = y(t) \equiv C_n^\nu(t);$$

їх можна визначити також за допомогою твірної функції

$$(1 - 2tz + z^2)^{-\nu} = \sum_{n=0}^{\infty} C_n^\nu(t) z^n.$$

Поліноми Гегенбауера для півцілих значень верхніх індексів можна записати через поліноми Лежандра (див. §34),

$$C_{l-m}^{m+1/2}(t) = \frac{2^m m!}{(2m)!} \left(\frac{d}{dt} \right)^m P_l(t),$$

а для цілих значень верхніх індексів їх заступають похідні від поліномів Чебишова

$$C_{l-m}^{m+1}(t) = \frac{1}{2^l l!(l+1)} \left(\frac{d}{dt} \right)^{m+1} T_{l+1}(t),$$

$$T_l(t) = \cos(l \arccos t).$$

Використовуючи виписані вище рівняння на власні значення для кутової частини лапласіана, записуємо радіальне рівняння Шредингера так:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} x^{-N+1} \frac{d}{dx} x^{N-1} \frac{d}{dx} + \frac{\hbar^2 l(l+N-2)}{2mx^2} + U(x) \right) R(x) = ER(x).$$

Енергія, як і для випадку трьох вимірів, не залежить від “магнітних” квантових чисел m_1, \dots, m_{N-2} .

Обговоримо умови нормування. Для дискретного спектра очевидно

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

де для елемента об’єму ми скористались таким позначенням: $d\mathbf{x} \equiv dx_1 dx_2 \dots dx_N$. У гіперсферичних координатах

$$\int \int dx_1 dx_2 \dots dx_N = \int_0^\infty x^{N-1} dx \int d\Omega,$$

де елемент поверхні одиничної сфери

$$d\Omega = (\sin \theta_1)^{N-2} (\sin \theta_2)^{N-3} \dots \sin \theta_{N-2} d\theta_1 \dots d\theta_{N-2} d\varphi,$$

причому повна поверхня

$$\begin{aligned} \int d\Omega &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi (\sin \theta_1)^{N-2} d\theta_1 \int_0^\pi (\sin \theta_2)^{N-3} d\theta_2 \dots \\ &\dots \int_0^\pi \sin \theta_{N-2} d\theta_{N-2} = \frac{2\pi^{N/2}}{\Gamma(N/2)}. \end{aligned}$$

Тут ми скористались табличним інтегралом:

$$\int_0^\pi \sin^\nu \theta d\theta = \frac{\Gamma(\frac{\nu+1}{2}) \Gamma(\frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{\nu}{2} + 1)}, \quad \operatorname{Re} \nu > -1.$$

З вписаної вище умови нормування хвильової функції знаходимо, що

$$\int d\Omega |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = 1, \quad \int_0^\infty x^{N-1} R^2(x) dx = 1.$$

З першої умови нормування визначаємо сталі A_j у виразі для функцій $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$:

$$\begin{aligned} &A_{j+1}^2 \int_0^\pi d\theta_{j+1} (\sin \theta_{j+1})^{2m_{j+1}} \\ &\times \left[C_{m_j - m_{j+1}}^{m_{j+1} - j/2 + N/2 - 1}(\cos \theta_{j+1}) \right]^2 (\sin \theta_{j+1})^{N-j-2} = 1 \end{aligned}$$

або після заміни змінних $t = \cos \theta_{j+1}$

$$A_{j+1}^2 \int_{-1}^1 (1-t^2)^{(p-1)/2} [C_n^{p/2}(t)] dt = 1,$$

$$\frac{p}{2} = m_{j+1} - \frac{j}{2} + \frac{N}{2} - 1, \quad n = m_j - m_{j+1}.$$

Виписаний інтеграл нормування поліномів Гегенбауера є відомим, і ми отримуємо:

$$A_{j+1} = \sqrt{\frac{n!(p+2n)\Gamma^2(p/2)}{2^{2-p}\pi\Gamma(n+p)}}.$$

Перевіримо, чи збігаються одержані тут ультрасферичні гармоніки при $N = 3$ зі знайденими раніше сферичними функціями $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ з §34. У цьому випадку, беручи до уваги, що при $N = 3$, $\theta_1 = \theta$, $m_0 = l$, $m_{N-2} = m_1 \equiv m$, $m \geq 0$ з нашої загальної формули для $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ знаходимо:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{e^{\pm im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} A_1 \sin^m \theta C_{l-m}^{m+1/2}(\cos \theta),$$

$$A_1 = \sqrt{\frac{(l-m)!(2l+1)\Gamma^2(m+1/2)}{2^{1-2m}\pi\Gamma(m+l+1)}}, \quad m \geq 0,$$

а з урахуванням властивостей Γ -функцій і зокрема, що $\Gamma(m+l+1) = (m+l)!$, а

$$\Gamma(m+1/2) = \frac{\sqrt{\pi}(2m)!}{2^{2m}m!},$$

отримуємо:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{e^{\pm im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(l-m)!(2l+1)}{(l+m)!2}} \sin^m \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta}\right)^m P_l(\cos \theta).$$

Ці функції з точністю до фазового множника $(-)^m = e^{i\pi m}$ збігаються з наведеними в §34 сферичними гармоніками.

Переходимо тепер до радіальної функції. Умова нормування для неї підказує нам, що, замість функції $R(x)$, вигідно ввести шредингерівську хвильову функцію

$$\chi(x) = x^{(N-1)/2} R(x),$$

тобто функцію, яка нормована звичайним чином без вагового множника

$$\int_0^\infty \chi^2(x) dx = 1.$$

Запишімо рівняння для нової функції $\chi(x)$, підставляючи в радіальне рівняння

$$R(x) = x^{-(N-1)/2} \chi(x).$$

Отже, після множення всього рівняння зліва на $x^{(N-1)/2}$, маємо:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} x^{(N-1)/2} x^{-N+1} \frac{d}{dx} x^{N-1} \frac{d}{dx} x^{-(N-1)/2} \chi(x) \\ & + \frac{\hbar^2}{2mx^2} l(l+N-2) \chi(x) + U(x) \chi(x) = E \chi(x). \end{aligned}$$

Або, обчислюючи похідні, отримуємо:

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\hbar^2}{8mx^2} (N-1)(N-3) \right. \\ & \left. + \frac{\hbar^2}{2mx^2} l(l+N-2) + U(x) \right] \chi(x) = E \chi(x). \end{aligned}$$

Крім того, зауважуємо, що

$$\begin{aligned} & \frac{(N-1)(N-3)}{4} + l(l+N-2) = \frac{(N+2l-3)(N+2l-1)}{4} \\ & = \frac{N+2l-3}{2} \left(\frac{N+2l-3}{2} + 1 \right) = l^*(l^*+1), \end{aligned}$$

де величину

$$l^* = \frac{N+2l-3}{2} = l + \frac{N-3}{2}$$

називаємо узагальненим або ефективним орбітальним квантовим числом. Тепер остаточно радіальне рівняння для N -вимірів набуває вигляду, який формально збігається з тим, що ми мали у тривимірному просторі:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\hbar^2}{2mx^2} l^*(l^*+1) + U(x) \right] \chi(x) = E \chi(x).$$

Цікаво, що ця аналогія дозволяє знаходити енергетичний спектр N -вимірних моделей шляхом “аналітичного продовження” результатів для простору трьох вимірів. Наприклад, для просторового осцилятора формула для рівнів енергії $E_{n,l} = \hbar\omega(2n+l +$

3/2) заміною $l \rightarrow l^*$ переходить в енергію N -вимірного просторового осцилятора

$$E_{n,l} = \hbar\omega (2n + l + N/2),$$

відповідно хвильова функція $R_{n,l}(r)$ переходить в $R_{n,l^*}(x) = x^{-(N-1)/2} \chi_{n,l^*}(x)$. Для одновимірного випадку $N = 1$ відцентрова енергія $l^*(l^* + 1) = (l - 1)l$ повинна дорівнювати нулеві, тобто $l = 0$ або $l = 1$. При $l = 0$ цей розв'язок відтворює стани лінійного гармонічного осцилятора з парними хвильовими функціями, а при $l = 1$ — з непарними.

Аналогічно з формули Бора для енергії E_n електрона в атомі водню з §41, записаної через радіальне квантове число, $E_n = -me^4/2\hbar^2(n_r + l + 1)^2$, заміна $l \rightarrow l^*$ дає енергетичні рівні N -вимірного атома водню:

$$E_n = -\frac{2me^4}{\hbar^2(2n + N - 3)^2},$$

де, як звичайно, $n = n_r + l + 1$ — головне квантове число.

Застерігаємо Читача від можливого непорозуміння. У виносці на стор. 381 йшлося про те, що кулонівський закон взаємодії є наслідком вимірності простору, $U \sim 1/x^{N-2}$. Тут ми говоримо про N -вимірний атом водню з потенціальною енергією $U \sim 1/x$, яка є “чужою” для простору розмірності $N \neq 3$. Отже, мова не йде про рух частинки в N -вимірному просторі з природним для нього законом $U \sim 1/x^{N-2}$, коли, як уже зазначалося, для $N \geq 4$ не існує зв'язаних станів. Зазначимо, що для $N = 1$ природним “кулонівським” потенціалом є $U = \alpha x$, $\alpha > 0$ (нагадаємо, що тут $x = |\mathbf{x}|$), рух у такому полі ми вивчали в §24.

Приклад. За допомогою правила квантування Бора–Зоммерфельда обчислити енергетичні рівні атома водню та ізотропного гармонічного осцилятора в N -вимірному просторі.

З означення гіперсферичних координат обчислюємо квадрат елемента довжини дуги $(d\mathbf{r})^2$, відтак знаходимо квадрат швидкості частинки $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt$, її кінетичну енергію (тут для радіальної координати вживаємо позначення r замість x)⁹,

$$\frac{m\mathbf{v}^2}{2} = \frac{mr^2}{2} + \frac{mr^2}{2} \sum_{j=1}^{N-2} \dot{\theta}_j^2 \prod_{k=1}^{j-1} \sin^2 \theta_k + \frac{mr^2}{2} \dot{\varphi}^2 \prod_{k=1}^{N-2} \sin^2 \theta_k,$$

⁹Э. Маделунг. Математический аппарат физики. М.: Наука, 1986, с. 285.

і функцію Лагранжа (як різницю кінетичної й потенціальної енергій), похідні від якої за \dot{r} , $\dot{\varphi}$, $\dot{\theta}_j$, $j = 1, \dots, N-2$ дають нам відповідні узагальнені імпульси:

$$N = 1, \quad p_r = m\dot{r}; \quad N = 2, \quad p_r = m\dot{r}, \quad p_\varphi = mr^2\dot{\varphi};$$

$$N \geq 3, \quad p_r = m\dot{r}, \quad p_\varphi = mr^2\dot{\varphi} \prod_{k=1}^{N-2} \sin^2 \theta_k, \quad p_j = mr^2\dot{\theta}_j \prod_{k=1}^{j-1} \sin^2 \theta_k,$$

де крапками позначено похідні за часом. Записуємо кінетичну енергію через узагальнені імпульси і знаходимо класичну функцію Гамільтона частинки в полі U :

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\varphi^2}{2mr^2} \prod_{k=1}^{N-2} \frac{1}{\sin^2 \theta_k} + \sum_{j=1}^{N-2} \frac{p_j^2}{2mr^2} \prod_{k=1}^{j-1} \frac{1}{\sin^2 \theta_k} + U.$$

Використаймо тепер рівняння Гамільтона. Отже,

$$\dot{p}_\varphi = -\frac{\partial H}{\partial \varphi} = 0, \quad \text{звідси } p_\varphi = \text{const.}$$

Далі

$$\dot{p}_{N-2} = -\frac{\partial H}{\partial \theta_{N-2}} = -\frac{\partial}{\partial \theta_{N-2}} \left(\frac{p_\varphi^2}{2mr^2} \prod_{k=1}^{N-2} \frac{1}{\sin^2 \theta_k} \right),$$

а з іншого боку,

$$\dot{p}_{N-2} = -\frac{\partial p_{N-2}}{\partial \theta_{N-2}} \dot{\theta}_{N-2} = \frac{\partial p_{N-2}}{\partial \theta_{N-2}} \frac{p_{N-2}}{mr^2} \prod_{k=1}^{N-3} \frac{1}{\sin^2 \theta_k} = \frac{\partial}{\partial \theta_{N-2}} \left(\frac{p_{N-2}^2}{2mr^2} \prod_{k=1}^{N-3} \frac{1}{\sin^2 \theta_k} \right).$$

Прирівнюючи ці два вирази, для \dot{p}_{N-2} знаходимо, що

$$\left(\frac{1}{2mr^2} \prod_{k=1}^{N-3} \frac{1}{\sin^2 \theta_k} \right) \frac{d}{d\theta_{N-2}} \left(p_{N-2}^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta_{N-2}} \right) = 0.$$

Звідси маємо інтеграл руху

$$p_{N-2}^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta_{N-2}} = L_{N-2}^2 = \text{const}, \quad L_{N-2} \geq 0,$$

з урахуванням якого функція Гамільтона

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L_{N-2}^2}{2mr^2} \prod_{k=1}^{N-3} \frac{1}{\sin^2 \theta_k} + \sum_{j=1}^{N-3} \frac{p_j^2}{2mr^2} \prod_{k=1}^{j-1} \frac{1}{\sin^2 \theta_k} + U.$$

Завдяки інтегралові руху L_{N-2} ми виключили з функції Гамільтона кутову координату θ_{N-2} й отримали задачу вже з $(N-3)$ -ма кутовими змінними θ_j .

Далі використовуємо наступне рівняння Гамільтона для \dot{p}_{N-3} , яке дає “свій” інтеграл руху. Повторюючи цю процедуру $(N-2)$ рази, отримуємо, що

$$p_j^2 + \frac{L_{j+1}^2}{\sin^2 \theta_j} = L_j^2 = \text{const}, \quad j = 1, 2, \dots, N-2,$$

причому $L_j \geq 0$, $L_j > L_{j+1}$, $L_{N-1} \equiv p_\varphi$, $L_1 \equiv L$, а функція Гамільтона, або енергія E , тепер є такою:

$$E = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + U.$$

Отже, фактично ми виконали розділення змінних і звели нашу задачу до N одновимірних задач.

Переходимо до умов квантування Бора–Зоммерфельда. Радіальна умова квантування для $U = -e^2/r$ з урахуванням сталої величини $\nu_r = 1/2$ дає нам такі рівні енергії (див. Приклад 3 до §30, у якому замість p_φ потрібно підставити величину L і n_r замінити на $(n_r + 1/2)$):

$$E = -\frac{me^4}{2[L + \hbar(n_r + 1/2)]^2},$$

де $n_r = 0, 1, 2, \dots$ — радіальне квантове число.

Аналогічно для ізотропного гармонічного осцилятора, $U = m\omega^2 r^2/2$, з Прикладу 4 до §30 знаходимо заміною $p_\varphi = \hbar(l + 1/2)$ на L енергію

$$E = \hbar\omega(2n_r + 1 + L/\hbar), \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

Величину L обчислимо з кутових умов квантування:

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi\hbar n_\varphi, \quad \oint p_j d\theta_j = 2\pi\hbar(n_j + 1/2), \quad j = 1, 2, \dots, N-2,$$

$n_\varphi = 0, 1, 2, \dots$ — азимутальне квантове число; $n_j = 0, 1, 2, \dots$ — широтно-кутові квантові числа. Ці рівняння потребують пояснень. У правій частині умови квантування для p_φ до квантового числа n_φ не додаємо сталої величини ν_φ , точне значення якої, як ми знаємо з §30, диктує характер потенціальної енергії і відповідні граничні умови на хвильову функцію. Зокрема, в нашому випадку на її залежність від азимутальної змінної φ накладаємо періодичні граничні умови, і отже, $\nu_\varphi = 0$. Щодо залежності хвильової функції від широтних кутів θ_j , то тут ситуація інша. З виразів для інтегралів руху L_j бачимо, що “потенціальна енергія”, тобто величина $1/\sin^2 \theta_j$, є гладкою функцією, і тому, згідно з тими міркуваннями й висновками, які ми наводили в §30 щодо чисельних значень величин ν_j , вони дорівнюють $1/2$ для всіх значень $j = 1, 2, \dots, N-2$.

Зважаючи на те, що $p_\varphi = \text{const}$, з умови квантування маємо $p_\varphi = \hbar n_\varphi$. Інтеграли за θ_j в решті умов квантування також беремо нескладно:

$$\begin{aligned} \oint p_j d\theta_j &= \oint \sqrt{L_j^2 - L_{j+1}^2/\sin^2 \theta_j} d\theta_j = L_{j+1} \oint \sqrt{a^2 - 1/\sin^2 \theta_j} d\theta_j \\ &= 4L_{j+1} \int_{\theta_{\min}}^{\pi/2} \sqrt{a^2 - 1/\sin^2 \theta_j} d\theta_j, \end{aligned}$$

де $a = L_j/L_{j+1}$, а кут θ_{\min} визначаємо з умови рівності нулевій підкореневого виразу (точка повороту), $\sin \theta_{\min} = L_{j+1}/L_j$. Далі без коментарів обчислюємо потрібний інтеграл:

$$\begin{aligned} \int \frac{\sqrt{a^2 \sin^2 \theta - 1}}{\sin \theta} d\theta &= \int \frac{a^2 \sin^2 \theta - 1}{\sin \theta \sqrt{a^2 \sin^2 \theta - 1}} d\theta \\ &= \int \frac{a^2 \sin \theta}{\sqrt{a^2 \sin^2 \theta - 1}} d\theta - \int \frac{d\theta}{\sin \theta \sqrt{a^2 \sin^2 \theta - 1}} \\ &= -a \arcsin \left(a \cos \theta / \sqrt{a^2 - 1} \right) + \operatorname{arctg} \left(\cos \theta / \sqrt{a^2 \sin^2 \theta - 1} \right). \end{aligned}$$

Тепер після підстановки меж інтегрування знаходимо, що

$$\oint p_j d\theta_j = 2\pi(L_j - L_{j+1}),$$

і з умов квантування одержуємо таке рівняння:

$$L_j - L_{j+1} = \hbar(n_j + 1/2).$$

Підсумуймо обидві частини цього виразу за j від $j = 1$ до $j = N - 2$. Очевидно в лівій частині “виживуть” лише перший доданок із першої суми $L_1 \equiv L$ і останній доданок із другої $L_{N+1} \equiv p_\varphi$ — решта доданків взаємно скоротяться. У результаті шукана величина

$$L = \hbar \left(l + \frac{N-2}{2} \right), \quad l = n_\varphi + \sum_{j=1}^{N-2} n_j,$$

де ми ввели орбітальне квантове число $l = 0, 1, 2, \dots$.

Тепер, маючи величину L , повертаємося до формули для енергії й остаточно знаходимо:

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2 [n + (N-3)/2]^2},$$

$n = n_r + l + 1 = 1, 2, \dots$ — головне квантове число.

Для осцилятора рівні енергії, після підстановки величини L у наведений вище вираз, є такими:

$$E = \hbar\omega(2n_r + l + N/2).$$

Отже, квазікласичне квантування і в N -вимірному випадку дає точний результат для рівнів енергії електрона в атомі водню. Зробимо зауваження стосовно так званої “маятникової орбіти”, коли $n_\varphi = 0$ (див. Приклад 3 до §30). Ми вилучали її з розгляду, оскільки за класичними уявленнями така траєкторія електрона проходить крізь ядро, що є неможливим, і уникли проблеми “нуль у знаменнику” у виразі для енергії при $n_r = 0$. Насправді, n_φ може дорівнювати нулеві, а проблема “нуль у знаменнику” зникає сама собою, якщо брати до уваги й сталі величини $\nu_r = 1/2$, $\nu_\theta = 1/2$, які при $n_r = n_\varphi = n_\theta = 0$

дають для головного квантового числа $n = 1$. Отже, “поспішне” зведення задачі до двовимірної у площині, перпендикулярній до напрямку класичного інтеграла руху — моменту імпульсу \mathbf{L} , приводить до втрати чисто квантового ефекту $\nu_\theta = 1/2$. Хоч оператор $\hat{\mathbf{L}}$ також є інтегралом руху, однак його компоненти не комутують між собою й не можуть мати одночасно певних власних значень (за винятком нульових), а їхні середньоквадратичні флюктуації не дорівнюють нулеві. Це означає, що “флюктує” і площа, у якій відбувається рух електрона, тому фактично квазікласичний рух є вже у трьох вимірах (r, θ, φ) , а не лише в площині $\theta = \pi/2$.

Відступ.

Відзначимо ще один надзвичайно цікавий факт, пов’язаний із задачею про рух частинки в кулонівському полі. Якщо в стаціонарному рівнянні Шредингера для вільної частинки зробити перетворення за правилом так званої стереографічної проекції, то отримаємо рівняння для чотиривимірної сферичної функції в імпульсному зображенні, яка залежить від трьох кутів. Причому це рівняння збігається з рівнянням Шредингера для частинки в кулонівському полі. Інакше кажучи, виявляється, що рівняння Шредингера для електрона в атомі водню є еквівалентним кутовій частині рівняння Лапласа в 4-вимірному імпульсному просторі без уведення будь-якого силового поля і узагалі будь-яких фізичних констант. Саме тому кулонівський потенціал виявляє додаткову симетрію, що породжує додатковий інтеграл руху, і як наслідок маємо “випадкове” виродження енергетичних рівнів електрона в атомі водню за орбітальним квантовим числом.

Отже, рух частинки в кулонівському полі можна трактувати як рух вільної частинки з в’язями, тобто як рух по сфері в 4-вимірному просторі. Така геометризація кулонівської взаємодії відповідає концепції геометризації будь-яких взаємодій, як це є, зокрема, у загальній теорії відносності Айнштейна–Гільберта. Можливість об’єднання в цьому дусі всіх фундаментальних взаємодій проілюстрував у 1921 році Т. Калуца. На підставі гіпотези про те, що наш Світ — це викривлений 5-вимірний простір-час, він об’єднав загальну теорію відносності й теорію електромагнітного поля Максвелла. Одне з пояснень неспостережуваності п’ятого виміру, його компактифікації — надзвичайно малі масштаби (порядку планківської довжини $(\hbar G/c^3)^{1/2} \sim 10^{-33}$ см) порівняно з тими, що ми спостерігаємо на атомному та ядерному рівнях.

Концепція багатовимірності простору дозволяє надати фундаментальній сталій \hbar геометричного змісту. Якщо за одну з координат у такому просторі, наприклад п’яту, вибрати дію S і прийняти, що простір за цією координатою є топологічно замкненим, то хвильова функція ψ повинна бути періодичною функцією S . Цей фундаментальний період і можна отождентити зі сталою Планка \hbar .

Можливо, що порушення CP -інваріантності в розпадах довгоживучого K_L^0 мезона (див. Приклад 4 до §3) є “натяком” на багатовимірність нашого простору, тобто з урахуванням інверсії й компактифікованих вимірностей ця проблема зніметься.

ГЛАВА VIII

ТЕОРІЯ ЗБУРЕНЬ

§ 45. Стационарна теорія збурень. Невироджений випадок

Досі ми розглядали переважно задачі, що мають точний розв'язок, як наприклад, задачі про гармонічний осцилятор або атом водню. У більшості задач квантової механіки таких простих розв'язків не існує. Тому було створено цілу низку наближених методів розв'язку рівняння Шредингера як стаціонарного, так і нестаціонарного. Причому в багатьох випадках є можливість наближено звести вихідну задачу з гамільтоніаном \hat{H} до простішої, гамільтоніан якої \hat{H}_0 дозволяє отримати точний розв'язок. Якщо \hat{H} та \hat{H}_0 не сильно різняться, тобто якщо відповідні власні значення є достатньо близькими, то систему з гамільтоніаном \hat{H}_0 розглядаємо як опорну (систему відліку), що є нульовим наближенням до вихідної. Отже, нехай гамільтоніан

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

де оператор \hat{V} називають оператором збурення. Саме цей оператор “відхилення” \hat{H} від \hat{H}_0 вносить збурення в гамільтоніан системи відліку. Якщо \hat{V} , як і \hat{H}_0 , не залежить від часу t , то наближений метод розв'язку задачі на власні значення та власні функції для \hat{H} має назву стаціонарної теорії збурень. Якщо \hat{V} залежить від часу, то задача знаходження хвильових функцій для будь-якого моменту t називається нестаціонарною теорією збурень. Є, однак, клас задач, для яких прості методи теорії збурень не працюють: збурення не є малим. У цих випадках вдаються до таких підходів, як варіаційний принцип або знаходять “несподівані” малі параметри, а це, як ми побачимо далі на конкретних прикладах, — уже мистецтво.

Отже, нехай ми маємо систему з гамільтоніаном \hat{H}_0 , для якої відомі власні значення $E_n^{(0)}$ та власні функції $\psi_n^{(0)}$. Іншими словами, рівняння

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$$

вважається розв'язаним. Необхідно знайти власні значення E_n та власні функції ψ_n гамільтоніана \hat{H} , тобто розв'язати стаціонарне рівняння Шредингера

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n.$$

Уведемо для зручності параметр вмикання взаємодії λ :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V},$$

причому $0 \leq \lambda \leq 1$. При $\lambda = 0$ маємо “нульову” задачу, а при $\lambda = 1$ — вихідну. Таким чином, маємо рівняння

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \psi_n = E_n \psi_n.$$

Оскільки система функцій $\psi_m^{(0)}$ є повною, то розкладемо невідому функцію ψ_n у ряд

$$\psi_n = \sum_m C_{mn} \psi_m^{(0)}.$$

Тепер вихідне рівняння Шредингера набуває вигляду

$$\sum_m C_{mn} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \psi_m^{(0)} = E_n \sum_m C_{mn} \psi_m^{(0)}.$$

Домножимо це рівняння зліва на хвильову функцію $\psi_{n'}^{(0)*}$ та проінтегруємо за змінними q , від яких залежать хвильові функції:

$$\sum_m C_{mn} \left(E_m^{(0)} \delta_{n'm} + \lambda V_{n'm} \right) = E_n \sum_m C_{mn} \delta_{n'm},$$

де матричний елемент оператора збурення

$$V_{n'm} = \int \psi_{n'}^{(0)*} \hat{V} \psi_m^{(0)} dq.$$

Ми використали тут те, що $\psi_m^{(0)}$ є ортонормованою системою функцій та власними функціями оператора \hat{H}_0 . Перепишемо це рівняння так:

$$\left(E_n - E_{n'}^{(0)}\right) C_{n'n} = \lambda \sum_m C_{mn} V_{n'm}.$$

Будемо вважати, по-перше, що збурення є малим, а по-друге, що величини C_{mn} і E_n є аналітичними функціями параметра λ . Ці умови є достатньо жорсткими, і вони обмежують коло цікавих фізичних задач, залишаючи поза розглядом, наприклад, такі моделі, у яких залежність енергії від параметра вмикання взаємодії є неаналітичною і має вигляд $\lambda \ln \lambda$ (енергія електронного газу) або $e^{-1/\lambda}$ (проблема надпровідності).

Отже, приймаємо, що

$$C_{mn} = C_{mn}^{(0)} + \lambda C_{mn}^{(1)} + \lambda^2 C_{mn}^{(2)} + \dots,$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots,$$

причому очевидно

$$C_{mn}^{(0)} = \delta_{mn},$$

тому що при $\lambda = 0$ з виразу

$$\psi_n = \sum_m C_{mn} \psi_m^{(0)}$$

ми повинні отримати $\psi_n = \psi_n^{(0)}$. Величини $E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)}$, ... називають відповідно першою поправкою, другою поправкою і т.д. до енергії $E_n^{(0)}$. Тепер маємо

$$\left(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots\right) \left(\delta_{n'n} + \lambda C_{n'n}^{(1)} + \lambda^2 C_{n'n}^{(2)} + \dots\right)$$

$$= \lambda \sum_m \left(\delta_{mn} + \lambda C_{mn}^{(1)} + \dots\right) V_{n'm}.$$

Для того, щоб ця рівність виконувалась при будь-яких значеннях величини λ , необхідно, щоб коефіцієнти при однакових степенях λ у лівій і правій частинах цього рівняння збігалися. Прирівнюючи

ці коефіцієнти при λ у нульовому степені ($\lambda^0 = 1$), отримуємо рівняння

$$\left(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}\right) \delta_{n'n} = 0,$$

яке задовольняється при $n = n'$ і при $n \neq n'$.

Прирівнюємо тепер коефіцієнти при λ у першому степені:

$$\left(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}\right) C_{n'n}^{(1)} + E_n^{(1)} \delta_{n'n} = V_{n'n}.$$

Нехай $n' = n$, тоді

$$E_n^{(1)} = V_{nn}.$$

Ми знайшли першу поправку до енергії, яка дорівнює діагональному матричному елементові оператора збурення, розрахованого на хвильових функціях “нульової” задачі. При $n' \neq n$ одержуємо

$$C_{n'n}^{(1)} = \frac{V_{n'n}}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}.$$

Нам залишилось розрахувати в цьому наближенні ще величину $C_{nn}^{(1)}$. Знайдемо її з умови нормування хвильової функції. Маємо

$$\psi_n = \sum_m C_{mn} \psi_m^{(0)} = C_{nn} \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} C_{mn} \psi_m^{(0)}$$

або в першому наближенні

$$\psi_n = \left[1 + \lambda C_{nn}^{(1)}\right] \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{m \neq n} C_{mn}^{(1)} \psi_m^{(0)}.$$

Тепер з умови

$$\int |\psi_n|^2 dq = 1$$

знаходимо (з точністю до першого наближення)

$$\left|1 + \lambda C_{nn}^{(1)}\right|^2 = 1.$$

Будемо вважати величину $C_{nn}^{(1)}$ дійсною, і в наближенні, що розглядається, отримуємо

$$C_{nn}^{(1)} = 0.$$

Отже, в першому наближенні при $\lambda = 1$ знаходимо

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn},$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}.$$

Переходимо до другого наближення. Прирівнюємо коефіцієнти при λ^2 :

$$\left(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}\right) C_{n'n}^{(2)} + E_n^{(1)} C_{n'n}^{(1)} + E_n^{(2)} \delta_{n'n} = \sum_m C_{mn}^{(1)} V_{n'm}.$$

Звідси при $n = n'$ маємо

$$E_n^{(2)} = \sum_m C_{mn}^{(1)} V_{nm},$$

або з урахуванням явного виразу для $C_{mn}^{(1)}$ енергія

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} V_{nm}.$$

Узявши до уваги умови ермітовості для оператора збурення $V_{mn}^* = V_{nm}$, остаточно отримуємо:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Таким чином, повна енергія при $\lambda = 1$

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}.$$

Якщо $n = 0$, тобто для основного стану, друга поправка

$$E_0^{(2)} = \sum_{m \neq 0} \frac{|V_{m0}|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Оскільки за означенням $E_0^{(0)} - E_m^{(0)} < 0$, то $E_0^{(2)} < 0$, тобто друга поправка до енергії основного стану завжди є від'ємною. Саме це є причиною того, що опосередкована енергія взаємодії між двома частинками через третю має притягувальний характер (сили Ван дер Ваалса, електронні куперівські пари в надпровіднику).

Знайдемо тепер другу поправку до коефіцієнтів розкладу хвильової функції. Нехай $n \neq n'$, і з нашого рівняння одержуємо

$$C_{n'n}^{(2)} = -\frac{V_{nn'}V_{n'n}}{(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)})^2} + \sum_{m \neq n} \frac{V_{mm}V_{n'm}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)})}.$$

Діагональний елемент, як і в першому наближенні, обчислюємо з умови нормування. Отже,

$$\psi_n = \left(1 + \lambda^2 C_{nn}^{(2)}\right) \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{m \neq n} C_{mn}^{(1)} \psi_m^{(0)} + \lambda^2 \sum_{m \neq n} C_{mn}^{(2)} \psi_m^{(0)}.$$

Тепер з умови

$$\int |\psi_n|^2 dq = 1$$

з точністю до другого наближення знаходимо

$$1 = \left|1 + \lambda^2 C_{nn}^{(2)}\right|^2 + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \sum_{m' \neq n} C_{mn}^{(1)*} C_{m'n}^{(1)} \delta_{m'm}$$

або в цьому ж наближенні, приймаючи $C_{nn}^{(2)}$ величиною дійсною, маємо

$$2C_{nn}^{(2)} + \sum_{m \neq n} C_{mn}^{(1)*} C_{mn}^{(1)} = 0.$$

Звідси остаточно

$$C_{nn}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mm}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2}.$$

Звернімось до третього наближення. Нас цікавитиме лише поправка до власного значення енергії. В нашому основному рівнянні прирівнюємо коефіцієнти при λ^3 :

$$(E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)})C_{n'n}^{(3)} + E_n^{(1)}C_{n'n}^{(2)} + E_n^{(2)}C_{n'n}^{(1)} + E_n^{(3)}\delta_{n'n} = \sum_m C_{mn}^{(2)}V_{n'm}.$$

Покладемо $n' = n$ і з урахуванням того, що $C_{nn}^{(1)} = 0$, $E_n^{(1)} = V_{nn}$, а також виділяючи в правій частині цієї рівності член з $m = n$, який скорочується з другим доданком з лівої частини, знаходимо:

$$E_n^{(3)} = \sum_{\substack{m \\ (m \neq n)}} C_{nm}^{(2)} V_{nm}.$$

Підставляючи сюди явний вигляд коефіцієнта $C_{mn}^{(2)}$, остаточно одержуємо третю поправку до власного значення енергії:

$$\begin{aligned} E_n^{(3)} &= \sum_{\substack{m \\ (m \neq n)}} \sum_{\substack{k \\ (k \neq n)}} \frac{V_{nm} V_{mk} V_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \\ &- V_{nn} \sum_{\substack{m \\ (m \neq n)}} \frac{|V_{mn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2}. \end{aligned}$$

Умови застосовності розглянутої теорії збурень можна побачити з самих виразів для поправок. Поправки до хвильової функції повинні бути малими. З умови $|C_{mn}^{(1)}| \ll 1$ знаходимо в явному вигляді умову застосовності теорії збурень

$$\left| \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1$$

або

$$|V_{mn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|.$$

Таким чином, матричні елементи оператора збурення повинні бути малими в порівнянні з відстанню між енергетичними рівнями “нульової” задачі. Крім того, ця теорія збурень незастосовна у випадку вироджених рівнів. Справді, у знайдених виразах підсумовування йде за індексами станів, а не за різними значеннями енергії. Тому для виродженої задачі різним станам з індексами n та m відповідає одне й те ж значення енергії, внаслідок чого в знаменниках отримуємо нулі. Це, наприклад, маємо в задачі для атома водню, на який накладено зовнішнє поле. Підсумовування

в цьому випадку йде за різними індексами станів n, l, m , а енергія $E_n^{(0)} = -me^4/2\hbar^2 n^2$ залежить лише від головного квантового числа n .

Теорію, яку ми розглянули, називають теорією збурень Релея–Шрединґера. Є інші варіанти теорії збурень. Наприклад, у теорії збурень Бріллюена–Вігнера енергія E_n не розкладається в ряд за параметром λ , і для неї з точністю до другого порядку отримуємо рівняння:

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n - E_m^{(0)}}.$$

Зробимо, нарешті, таке зауваження. Якщо, крім дискретного спектра, у “нульовій” задачі є і неперервний спектр, що нумерується неперервним квантовим числом f , то під підсумовуванням за квантовим числом m розуміємо також й інтегрування за f .

Приклад 1. Ангармонічний осцилятор “ $x^2 + x^4$ ”. Нехай задано гамільтоніан ангармонічного осцилятора

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

Запишімо його як

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

де

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2,$$

а оператор

$$\hat{V} = \alpha x^4$$

розглядаємо як збурення. Енергію запишімо з точністю до першого порядку

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)},$$

причому

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, \dots,$$

а поправка

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \alpha \langle n | x^4 | n \rangle,$$

де $|n\rangle$ — власні функції гармонічного осцилятора з гамільтоніаном \hat{H}_0 . Розрахуємо цю поправку

$$E_n^{(1)} = \alpha \sum_{n'} \langle n | x^2 | n' \rangle \langle n' | x^2 | n \rangle.$$

Нагадаємо, що матричні елементи квадрата координати гармонічного осцилятора ми вже розраховували у §22. Використовуючи їх тут, зразу знаходимо

$$\begin{aligned}
 E_n^{(1)} &= \alpha \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \sum_{n'} \left\{ \sqrt{n'(n'-1)} \delta_{n,n'-2} \right. \\
 &+ \left. \sqrt{(n'+1)(n'+2)} \delta_{n,n'+2} + (2n'+1) \delta_{n,n'} \right\} \\
 &\times \left\{ \sqrt{n(n-1)} \delta_{n',n-2} + \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{n',n+2} + (2n+1) \delta_{n,n'} \right\} \\
 &= \alpha \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \left\{ (n+1)(n+2) + n(n-1) + (1+2n)^2 \right\}.
 \end{aligned}$$

Отже, остаточно маємо

$$E_n^{(1)} = 6\alpha \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right).$$

Бачимо, що при великих значеннях квантового числа n ця поправка може бути більшою за різницю між рівнями нульової задачі $E_n^{(0)}$. Таким чином, теорія збурень працює лише для нижніх станів.

Приклад 2. На гармонічний осцилятор маси m і частоти ω накладемо збурення $V = \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4$. Обчислити поправку до енергії n -го рівня з точністю до \hbar^2 .

Перша поправка

$$E_n^{(1)} = \langle n|V|n \rangle = \beta_3 \langle n|x^3|n \rangle + \beta_4 \langle n|x^4|n \rangle,$$

а оскільки діагональний матричний елемент від x^3 дорівнює нулеві (див. §22), то, використовуючи вираз для $\langle n|x^4|n \rangle$ з попереднього прикладу, маємо

$$E_n^{(1)} = 3\beta_4 \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 (2n^2 + 2n + 1).$$

Внесок $\sim \hbar^2$ дає також другий порядок теорії збурень від кубічного члена в операторі V :

$$\begin{aligned}
 E_n^{(2)} &= \beta_3^2 \sum_{\substack{n'=0 \\ (n' \neq n)}}^{\infty} \frac{|\langle n'|x^3|n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \\
 &= \frac{\beta_3^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \sum_{\substack{n'=0 \\ (n' \neq n)}}^{\infty} \frac{1}{(n-n')} \left[\sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)} \delta_{n',n+3} \right.
 \end{aligned}$$

$$+3(n+1)\sqrt{n+1}\delta_{n',n+1} + 3n\sqrt{n}\delta_{n',n-1} \\ + \sqrt{n(n-1)(n-2)}\delta_{n',n-3} \Big]^2,$$

ми скористались виразом для матричного елемента для x^3 з §22, а також взяли до уваги, що $E_n^{(0)} = \hbar\omega(n+1/2)$. Очевидно, що при розкритті квадрата перехресні доданки дадуть нульовий внесок, оскільки маємо добуток символів Кронекера з несумісними умовами:

$$E_n^{(2)} = \frac{\beta_3^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \left[-\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{3} \right. \\ \left. - 9(n+1)^3 + 9n^3 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3} \right] \\ = -\frac{\beta_3^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 (30n^2 + 30n + 11).$$

Остаточо в шуканому наближенні енергія

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + 6\beta_4 \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right) \\ - 30 \frac{\beta_3^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right),$$

оскільки вищі порядки теорії збурень, як показує елементарний аналіз розмірностей, виводять нас за наближення $\sim \hbar^2$.

§ 46. Моделі з малими параметрами, створеними з “Нічого”

Розглянемо ангармонічний осцилятор “ x^4 ”. На прикладі цієї моделі ми проілюструємо, по-перше, як можна застосовувати теорію збурень і в тому випадку, коли немає малого параметра. По-друге, покажемо, як усе ж таки можна винайти малий параметр, так би мовити, створити його з “Нічого”¹.

¹Ex nihilo nihil fit — Ніщо не виникає з нічого. Цю тезу заперечує християнська догматика. Проблема Ніщо як метафізичного, позасутнісного поняття відома давно, ще з античної філософії. За Кантом, предмет якогось поняття, яке суперечить самому собі, є Ніщо (прямолінійна фігура з двома

Нехай ми маємо гамільтоніан

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

Запишемо рівняння на власні значення та власні функції в координатному зображенні:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \alpha x^4 \right) \psi_n = E \psi_n.$$

Уведемо таку нову безрозмірну змінну y , що

$$x = ay,$$

де еталон довжини a підберемо так, щоб множник біля y^4 дорівнював одиниці:

$$\left(-\frac{d^2}{dy^2} + \alpha a^4 \frac{2ma^2}{\hbar^2} y^4 \right) \psi = E \frac{2ma^2}{\hbar^2} \psi,$$

$$a = \left(\frac{\hbar^2}{2m\alpha} \right)^{1/6}.$$

Таким чином, отримуємо рівняння

$$\left(-\frac{d^2}{dy^2} + y^4 \right) \psi = E^* \psi,$$

$$E^* = \frac{E}{\hbar^2/2ma^2},$$

у якому немає малого параметра.

Із цієї ситуації можна вийти, якщо оператор збурення “ввести руками”. Додамо і віднімемо в гамільтоніані потенціальну енергію гармонічного осцилятора з невідомою частотою ω :

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

сторонами). Видатний німецький мислитель Мартін Гайдеггер (1889–1976) розкривав це поняття з метою відповісти на питання, що таке метафізика. У заціпенілому стані жаху, принципово невизначеному від чого, людині як такий привідкривається Ніщо. У цьому трансцендентальному стані вона торкається позасутнісного, що й досліджує метафізика.

Нехай тепер

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2,$$

а різниця

$$\hat{V} = \alpha x^4 - \frac{m\omega^2}{2} x^2$$

є оператором збурення.

Тепер перша поправка до енергії

$$E_n^{(1)} = \langle n | \hat{V} | n \rangle = \alpha \langle n | x^4 | n \rangle - \frac{m\omega^2}{2} \langle n | x^2 | n \rangle.$$

Використовуючи результати з прикладу 1 до попереднього параграфа, маємо:

$$E_n^{(1)} = 6\alpha \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar\omega}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Повна енергія цього наближення

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + E_n^{(1)}.$$

Невідому частоту ω підберемо так, щоб перша поправка, яка дає головний внесок у порівнянні з вищими поправками, дорівнювала нулеві, $E_n^{(1)} = 0$, тобто

$$6\alpha \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right) = \frac{\hbar\omega}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Звідси знаходимо

$$\hbar\omega = \left(\frac{3\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left(1 + \frac{n^2}{n + 1/2} \right)^{1/3}.$$

Тепер повна енергія

$$E_n = \left(\frac{3\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left(1 + \frac{n^2}{n + 1/2} \right)^{1/3} \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Зауважимо, що, завдяки такій модифікованій теорії збурень, ця формула не втрачає змісту і при великих значеннях квантового

числа n : $E_n \sim n^{4/3}$, $n \rightarrow \infty$. Легко помітити, що в одновимірному випадку для будь-якого потенціалу енергія в цій границі $E_n \sim n^\nu$, де $\nu \leq 2$. Верхня межа $\nu = 2$ відповідає “різкому” потенціалові прямокутного ящика з безмежно високими стінками. Для основного стану енергія

$$E_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{3\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3}.$$

Цікаво порівняти чисельне значення коефіцієнта в цьому виразі $3^{1/3}/2 = 0.721125$ із його значенням, яке ми знайшли раніше за допомогою співвідношення невизначеностей Гайзенберга $3 \cdot 2^{1/3}/8 = 0.472470$ (оцінка знизу для енергії, див. Приклад 2 до §7), а також з його точним значенням $0.667986\dots$, одержаним чисельними методами. Між іншим, це число відоме на сьогодні з рекордною точністю в тисячу значущих цифр.

Можна визначити невідому частоту i з умови мінімуму повної енергії

$$E_n = \frac{\hbar\omega}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) + 6\alpha \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right).$$

З рівняння $dE_n/d\omega = 0$ знаходимо частоту

$$\omega = \left(\frac{6\alpha\hbar}{m^2} \right)^{1/3} \left(1 + \frac{n^2}{n + 1/2} \right)^{1/3},$$

яка приносить мінімум енергії:

$$E_n = \frac{3}{4} \left(\frac{6\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left(n + \frac{1}{2} \right) \left(1 + \frac{n^2}{n + 1/2} \right)^{1/3}.$$

Для основного стану

$$E_0 = \frac{3}{8} \left(\frac{6\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} = 0.681420 \left(\frac{\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3}.$$

Цей вираз також знайдено в Прикладі 2 до § 7. Відзначимо неаналітичну залежність енергії від константи взаємодії α в цій моделі, що свідчить про незастосовність до неї стандартної теорії збурень.

Отже, за допомогою гармонічного осцилятора як системи відліку ми побудували теорію збурень для моделі “ x^4 ”. Можна поліпшити збіжність, якщо знайти вдалішу систему відліку, яка б була подібнішою при малих x до “ x^4 ”, але мала точний розв’язок. Наприклад, для дослідження основного стану можна використати з §18 як опорну модель з квазіточно розв’язуваним потенціалом,

$$U = \frac{2\hbar^2}{m} \left(Ax^6 + \sqrt{6}A^{3/4}x^4 \right).$$

Хвильова функція основного стану цієї моделі

$$\psi(x) = C \exp \left[-\sqrt{\frac{3}{2}} A^{1/4} x^2 - \frac{1}{2} \sqrt{A} x^4 \right],$$

$$C = \frac{A^{1/16}}{\sqrt{2I_0}}, \quad I_0 = \int_0^\infty e^{-\sqrt{6}z^2 - z^4} dz,$$

а енергія

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{m} \sqrt{\frac{3}{2}} A^{1/4}.$$

Якщо тепер додати й відняти в гамільтоніані моделі “ x^4 ” потенціал U , то після усереднення енергія

$$E = E_0 + \bar{V},$$

де усереднений оператор збурення

$$\bar{V} = \alpha \bar{x}^4 - \frac{2\hbar^2}{m} (A \bar{x}^6 + \sqrt{6}A^{3/4} \bar{x}^4),$$

тут уведено середні, згідно з означенням, а саме,

$$\bar{x}^4 = \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \psi^2(x) dx = \frac{I_1}{I_0 \sqrt{A}},$$

$$\bar{x}^6 = \int_{-\infty}^{\infty} x^6 \psi^2(x) dx = \frac{I_2}{I_0 A^{3/4}},$$

причому

$$I_1 = \int_0^{\infty} z^4 e^{-\sqrt{6}z^2 - z^4} dz,$$

$$I_2 = \int_0^{\infty} z^6 e^{-\sqrt{6}z^2 - z^4} dz.$$

Чисельні значення цих інтегралів такі: $I_0 = 0.520337$, $I_1 = 0.032455$, $I_2 = 0.020037$.

Тепер легко підібрати параметр A так, щоб $\bar{V} = 0$, тоді

$$A^{3/4} = \frac{m\alpha}{2\hbar^2} \bigg/ (I_2/I_1 + \sqrt{6}),$$

а енергія

$$E = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{\alpha\hbar^4}{2m^2} \cdot \frac{1}{I_2/I_1 + \sqrt{6}} \right)^{1/3} = 0.669068 \left(\frac{\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3}.$$

Покращити цей результат можна, якщо параметр A знайти з умови мінімуму енергії

$$E(A) = \frac{\hbar^2}{m} A^{1/4} \left[\sqrt{\frac{3}{2}} - 2(I_2/I_0 + \sqrt{6}I_1/I_0) \right] + \frac{\alpha I_1}{I_0 \sqrt{A}}.$$

З рівняння $dE(A)/dA = 0$ знаходимо, що

$$A^{3/4} = \frac{2m\alpha I_1}{\hbar^2 I_0} \bigg/ \left[\sqrt{\frac{3}{2}} - 2(I_2/I_0 + \sqrt{6}I_1/I_0) \right],$$

а енергія з таким значенням параметра A дорівнює

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2} \left(\frac{\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left(\frac{2I_1}{I_0} \right)^{1/3} \left[\sqrt{\frac{3}{2}} - 2(I_2/I_0 + \sqrt{6}I_1/I_0) \right]^{2/3} \\ &= 0.668392 \left(\frac{\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3}. \end{aligned}$$

Порівнюючи ці чисельні значення зі знайденими вище на основі моделі гармонічного осцилятора, бачимо, що ця друга опорна модель є успішнішою, оскільки числові множники в енергії є ближчими до точного значення 0.667986...

Запропонуємо ще один підхід до знаходження малого параметра теорії збурень. Для цього введемо модель N -вимірною ангармонічного осцилятора з гамільтоніаном

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

де вектор координати $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_N)$, а оператор імпульсу $\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_1, \dots, \hat{p}_N)$.

Використаймо попередній трюк з відніманням та додаванням потенціальної енергії гармонічного осцилятора й обчислимо в першому наближенні енергію основного стану

$$E = E^{(0)} + E^{(1)},$$

$$E^{(0)} = N \frac{\hbar\omega}{2},$$

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle 0 | \frac{\alpha}{N} |\mathbf{x}|^4 - \frac{m\omega^2}{2} |\mathbf{x}|^2 | 0 \rangle = \frac{\alpha}{N} \sum_{i=1}^N \langle 0 | x_i^4 | 0 \rangle \\ &+ 2 \frac{\alpha}{N} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \langle 0 | x_i^2 x_j^2 | 0 \rangle - \frac{m\omega^2}{2} \sum_{i=1}^N \langle 0 | x_i^2 | 0 \rangle, \end{aligned}$$

де хвильова функція основного стану $\psi_0 = |0\rangle$ є добутком N хвильових функцій одновимірних гармонічних осциляторів. Потрібні тут середні значення знаходимо, використовуючи попередні результати з одновимірної моделі (див. Приклад 1 до §45):

$$\langle 0 | x_i^2 | 0 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega},$$

$$\langle 0 | x_i^2 x_j^2 | 0 \rangle = \left[\frac{\hbar}{2m\omega} \right]^2, \quad i \neq j,$$

$$\langle 0|x_i^4|0\rangle = 3 \left[\frac{\hbar}{2m\omega} \right]^2.$$

Ці середні значення, очевидно, не залежать від i та j , тому поправка

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= 3\alpha \left[\frac{\hbar}{2m\omega} \right]^2 + (N-1)\alpha \left[\frac{\hbar}{2m\omega} \right]^2 - N\frac{\hbar\omega}{4} \\ &= \frac{\alpha}{2} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 + \frac{N}{4} \left[\alpha \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 - \hbar\omega \right]. \end{aligned}$$

Невідому частоту ω знаходимо з умови мінімуму повної енергії $dE/d\omega = 0$:

$$\hbar\omega = \left(2\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left(1 + \frac{2}{N} \right)^{1/3}.$$

Тепер

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

При $N = 1$ отримуємо наведений вище результат. Цікавим, однак, є випадок $N \rightarrow \infty$, коли можна здійснити розклад енергії за степенями $1/N$ у розрахунку на один ступень вільності:

$$\frac{E}{N} = \left(2\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left[\frac{3}{8} + \frac{1}{4N} + \dots \right].$$

Виявляється, що перший член розкладу — це точний результат. Таким чином, ми знайшли “з нічого” ще один малий параметр $\lambda = 1/N$. Тобто для $\lambda = 0$ задача має точний розв’язок, що дозволяє обчислювати поправки, пропорційні до степенів $1/N$. Зокрема, коефіцієнт біля $1/N$, який ми отримали наближено, дорівнює $1/4$ і незначно відрізняється від точного значення $(\sqrt{3/2} - 1) = 0.224745$. Запрошуємо читача відшукати наступний член розкладу, пропорційний до $(1/N)^2$, точне значення якого $25/36 - \sqrt{2/3} = -0.122052$.

Цей нестандартний підхід у теорії збурень, коли малий параметр вноситься з-поза меж вихідного гамільтоніана, можна доповнити цікавим прикладом із теорії фазових переходів та критичних явищ. Точний розв'язок задачі розрахунку асимптотики термодинамічних функцій в околі критичної точки є можливим у 4-вимірному просторі. К. Вільсонові² вдалось сформулювати теорію збурень, де малим параметром є величина відхилення вимірності простору D від чотирьох, $\varepsilon = 4 - D$. Отримані ряди теорії збурень (так званій ε -розклад) виявились асимптотичними, але їхні перші члени дають змогу одержати надійні результати для вимірності $D = 3$. Крім того, це привело до розвитку цілого математичного напрямку “підсумовування” асимптотичних рядів.

Ми бачимо, що знайти в задачі малий параметр — це й справді мистецтво, а стандартні підходи теорії збурень можливі лише для обмеженого класу явищ. До цього хіба що додамо вислів відомого швейцарського фізика-теоретика Р. Йоста, який іронічно підкреслює бухгалтерський підхід звичайної теорії збурень: “Під деморалізуючим впливом квантовомеханічної теорії збурень потреба фізика-теоретика в математичних знаннях звелась до рудиментарного володіння латинським та грецьким алфавітами”.

§ 47. $1/N$ -розклад

У попередньому параграфі ми відшукували малі параметри в задачах, де їх, здавалось би, немає. Одним із таких параметрів виявилась величина, обернена до кількості ступенів вільності досліджуваної системи. Тепер ми розвинемо послідовну теорію збурень за цим параметром.

Отже, розглянемо рух частинки в N -вимірному просторі в центральній-симетричному полі з потенціальною енергією $NU(x/\sqrt{N})$, де x -відстань до силового центра. Запозичимо радіальне рівняння Шредингера із §44 разом з позначеннями:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\hbar^2}{8mx^2} (N + 2l - 1)(N + 2l - 3) + NU \left(\frac{x}{\sqrt{N}} \right) \right] \chi = E\chi.$$

²За розробку теорії критичних явищ К. Вільсон у 1982 році нагороджений Нобелівською премією.

Робимо заміну змінних $y = x/\sqrt{N}$ і отримуємо таке рівняння:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dy^2} + w(y)\right) \chi = \frac{E}{N} \chi, \quad 0 \leq y < \infty,$$

де ефективна маса $m^* = N^2 m$, а ефективний потенціал

$$w(y) = \frac{\hbar^2}{8my^2} \frac{(N + 2l - 1)(N + 2l - 3)}{N^2} + U(y).$$

Якщо $N \rightarrow \infty$, то ефективна маса $m^* \rightarrow \infty$, і отже, кінетична енергія частинки дорівнює нулеві, а ефективний потенціал прямує до

$$w_0(y) = \frac{\hbar^2}{8my^2} + U(y).$$

Енергія на один ступінь вільності E/N , як впливає з рівняння, дорівнює ефективному потенціалові, і, зрозуміло, щоб забезпечити стійкість, ми повинні взяти потенціал у точці $y = y_0$, де він має мінімальне значення:

$$\frac{E}{N} = w_0(y_0),$$

координату y_0 знаходимо з рівняння

$$w'(y_0) = 0$$

за умови, що $w''(y_0) > 0$. Отже, в просторі з нескінченним числом вимірів частинка здійснює стійкий рух по гіперсфері на відстані $y = y_0$ від силового центра, а її повна енергія на один ступінь вільності має лише одне можливе значення.

Цей вираз для енергії є лише нульовим наближенням. Наступний крок — розглянути скінченне значення N і дати можливість частинці рухатись в околі точки y_0 . Такий коливний рух є в головному наближенні гармонічним і відповідає врахуванню першого незникаючого квадратичного члена розкладу потенціалу $w(y)$ за степенями відхилення від положення рівноваги.

Перейдімо до практичного обчислення поправок вищих порядків до нульового наближення енергії $w_0(y_0)$. Зручно вчинити так. Повертаємось до вихідного рівняння з потенціалом $w(y)$, який

розкладаємо в ряд в околі точки $y = \bar{y}$, де функція $w(y)$ має мінімум. Квадратичний доданок за відхиленням $z = y - \bar{y}$ об'єднуємо з оператором кінетичної енергії, це буде гамільтоніаном \hat{H}_0 для нульової задачі, а решту, тобто всі ангармонізми, розглядаємо як оператор збурення. У результаті наше рівняння стає таким:

$$(\hat{H}_0 + V)\chi = \left(\frac{E}{N} - w(\bar{y}) \right) \chi,$$

де

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} + \frac{m^* \bar{\omega}^2}{2} z^2,$$

$z = y - \bar{y}$, частота

$$\bar{\omega} = \sqrt{\frac{\omega''(\bar{y})}{m^*}},$$

а точку мінімуму потенціалу $w(y)$ знаходимо з рівняння

$$w'(\bar{y}) = 0,$$

причому величина z змінюється в межах $[-\bar{y}, \infty)$. Оператор збурення

$$V = \sum_{k \geq 3} \bar{\beta}_k z^k,$$

де коефіцієнти

$$\bar{\beta}_k = \frac{w^{(k)}(\bar{y})}{k!}$$

визначені k -тою похідною ефективного потенціалу в точці рівноваги $y = \bar{y}$.

Тепер, за теорією збурень, енергія $(E/N - w(\bar{y}))$ складається з енергії гармонічного осцилятора плюс поправки від ангармонізмів:

$$\frac{E}{N} - w(\bar{y}) = \hbar \bar{\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right) + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots,$$

$n = 0, 1, 2, \dots$, і причому $E^{(\nu)}$, $\nu = 1, 2, \dots$ — це звичайні поправки ν -того порядку за оператором збурення V , які мають стандартний вигляд.

Відзначимо одну особливість сформульованої теорії збурень. Оскільки координата z змінюється не в безмежних межах, то, здавалось би, виникатимуть додаткові труднощі з розрахунком матричних елементів. Насправді це не так, тому що знерозмірена координата

$$\begin{aligned}\xi &= z / \sqrt{\frac{\hbar}{m^* \bar{\omega}}} = z / \left(\frac{\hbar^2}{m^* w''(\bar{y})} \right)^{1/4} \\ &= z \sqrt{N} / \left(\frac{\hbar^2}{m w''(\bar{y})} \right)^{1/4}\end{aligned}$$

змінюється в межах $[-\bar{y} \sqrt{N} (m w''(\bar{y}) / \hbar^2)^{1/4}, \infty)$, і отже, при $N \rightarrow \infty$ область її зміни — це вся дійсна вісь $(-\infty, \infty)$, як і для звичайного одновимірного осцилятора. Правда, під час обчислень поправок вищих порядків при розрахунках матричних елементів виникатимуть на нижній межі інтегрування величини $\sim \exp[-N \bar{y}^2 \sqrt{m w''(\bar{y})} / \hbar]$ від множника $\exp(-\xi^2/2)$ у хвильових функціях. Однак ці величини порівняно зі степеневими поправками $\sim (1/N)^k$, $k = 1, 2, \dots$, обчислення яких є нашою метою, дають при $N \rightarrow \infty$ зникаючий внесок для будь-якого значення k . Тому надалі використовуємо звичайну теорію збурень для ангармонічного осцилятора, не беручи до уваги скінченність нижньої межі області зміни величини z .

Перш ніж рухатись далі, зробимо ще одне зауваження. Оскільки в нас масштаб довжини $\sqrt{\hbar / m^* \bar{\omega}} = (\hbar / N)^{1/2} / [m w''(\bar{y})]^{1/4}$, то розклад за степенями $1/N$ є еквівалентним розкладові за степенями \hbar . Ми зупинимось на розрахунку енергії E/N у наближенні $\sim (\hbar/N)^2$. У зв'язку з цим нам достатньо врахувати лише кубічний і четвертий ангармонізми і просто скористатись результатом розрахунку їхнього внеску $\sim \hbar^2$ з Прикладу 2 до §45.

Таким чином, енергія на один ступінь вільності

$$\frac{E}{N} = w(\bar{y}) + \hbar \bar{\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right) + 6 \bar{\beta}_4 \left(\frac{\hbar}{2 m^* \bar{\omega}} \right)^2 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right)$$

$$- 30 \frac{\bar{\beta}_3^2}{\hbar \bar{\omega}} \left(\frac{\hbar}{2m^* \bar{\omega}} \right)^3 \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right),$$

де квантове число $n = 0, 1, 2, \dots$

Оскільки ефективний потенціал $w(\bar{y})$ та його похідні $w^{(k)}(\bar{y})$ (тобто параметри $\bar{\beta}_k$), як і величина \bar{y} , залежать від параметра $1/N$, то ця формула для E/N ще не є “чистим” розкладом за степенями $1/N$. Для того щоб витягти параметр $1/N$ з цих величин, запишемо ефективний потенціал у такому вигляді:

$$w(y) = w_0(y) + \frac{1}{N} w_1(y) + \frac{1}{N^2} w_2(y),$$

де $w_0(y)$ наведено вище, а

$$w_1(y) = \frac{\hbar^2}{2my^2}(l-1),$$

$$w_2(y) = \frac{\hbar^2}{8my^2}(2l-1)(2l-3).$$

Нехай далі

$$\bar{y} = y_0 + \frac{1}{N} y_1 + \frac{1}{N^2} y_2 + \dots,$$

де величини y_0, y_1, \dots визначаємо з рівняння $w'(\bar{y}) = 0$, задовольняючи його в кожному порядку за малим параметром $1/N$. Для цього розкладаємо $w'(\bar{y})$ у ряд за $1/N$ і з потрібною нам точністю

$$\begin{aligned} w'(\bar{y}) &= w'(y_0) + w''(y_0)(\bar{y} - y_0) + \dots \\ &= w'_0(y_0) + \frac{1}{N} w'_1(y_0) + w''_0(y_0) \frac{y_1}{N} + O\left(\frac{1}{N^2}\right). \end{aligned}$$

Оскільки цей ряд повинен дорівнювати нулеві, то звідси знаходимо, що

$$\begin{aligned} w'_0(y_0) &= 0, \\ w'_1(y_0) + w''_0(y_0) y_1 &= 0, \\ &\dots \end{aligned}$$

Перше рівняння визначає y_0 , про що вже йшла мова, а з другого маємо

$$y_1 = -w'_1(y_0)/w''_0(y_0),$$

наступні поправки, як виявиться, нам не знадобляться. Тепер ефективний потенціал

$$\begin{aligned} w(\bar{y}) &= w(y_0) + w'(y_0)(\bar{y} - y_0) + \frac{1}{2!} w''(y_0)(\bar{y} - y_0)^2 \\ &= w_0(y_0) + \frac{1}{N} w_1(y_0) + \frac{1}{N^2} w_2(y_0) \\ &+ w'_1(y_0) \frac{y_1}{N^2} + \frac{w''_0(y_0)}{2} \frac{y_1^2}{N^2} + O\left(\frac{1}{N^3}\right). \end{aligned}$$

Отже, ми маємо розклад за степенями $1/N$ першого доданка у виразі для енергії E/N . Другий доданок $\sim \hbar\bar{\omega}$ вже має порядок $1/N$, оскільки частота $\bar{\omega} \sim 1/N$, як це впливає з її означення. Тому:

$$\begin{aligned} \bar{\omega} &= \sqrt{\frac{w''(\bar{y})}{m^*}} = \frac{1}{N\sqrt{m}} [w''(y_0) + w'''(y_0)(\bar{y} - y_0) + \dots]^{1/2} \\ &= \frac{1}{N\sqrt{m}} \left[w''(y_0) + \frac{1}{N} w'_1 w''(y_0) + \frac{y_1}{N} w'''_0(y_0) + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \right]^{1/2} \\ &= \frac{\omega}{N} \left[1 + \frac{w'_1 w''(y_0) + y_1 w'''_0(y_0)}{2N w''_0(y_0)} + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \right], \end{aligned}$$

де введено частоту

$$\omega = \sqrt{\frac{w''_0(y_0)}{m}}.$$

Наступні доданки у формулі для енергії E/N , які походять від кубічного та четвертого ангармонізму, не потребують розкладів за степенями $1/N$, оскільки вони вже є пропорційними до $(1/N)^2$, тому що $m^* \bar{\omega} \sim N$.

Нарешті, збираючи всі ці вирази разом, випишемо шуканий розклад за малим параметром $1/N$ для енергії на один ступінь вільності³:

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= w_0(y_0) + \frac{1}{N} \left[\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + w_1(y_0) \right] \\ &+ \frac{1}{N^2} \left\{ w_2(y_0) - \frac{[w_1'(y_0)]^2}{2m\omega^2} \right. \\ &+ \hbar\omega \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{w_1''(y_0)}{2m\omega^2} - \frac{w_1'(y_0)w_0'''(y_0)}{2m^2\omega^4} \right) \right. \\ &\left. \left. + 6\beta_4 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right) - 30\beta_3^2 \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right) \right] \right\} + O\left(\frac{1}{N^3}\right), \end{aligned}$$

де

$$\beta_3 = \frac{w_0'''(y_0)}{6\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{3/2},$$

$$\beta_4 = \frac{w_0^{(IV)}(y_0)}{24\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2.$$

Якщо взяти до уваги явні вирази для функцій $w_1(y)$, $w_2(y)$, то остаточно з точністю $1/N^2$ знаходимо:

$$\begin{aligned} \frac{E_{n,l}}{N} &= w_0(y_0) + \frac{\hbar\omega}{N} \left[n + \frac{1}{2} + p_0(l-1) \right] \\ &+ \frac{\hbar\omega}{N^2} \left[\frac{p_0}{4}(2l-1)(2l-3) - 4p_0^3(l-1)^2 \right. \\ &\left. + 6 \left(n + \frac{1}{2} \right) (l-1)(p_0^2 + 4p_0^{3/2}\beta_3) \right] \end{aligned}$$

³Вищі наближення за параметром $1/N$ див. І. О. Vakarchuk. The $1/N$ -expansion in quantum mechanics. High-order approximations // J. Phys. Stud. **6**, No. 1, 46–54 (2002).

$$+ 6\beta_4 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right) - 30\beta_3^2 \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right) \Big],$$

де величина $p_0 = \hbar/2m\omega y_0^2$; індексами біля енергії вказуємо на її залежність від квантових чисел n, l .

Ми знайшли бажану формулу розкладу власного значення гамільтоніана з довільним потенціалом за степенями величини, оберненої до кількості вимірів. Недоліком цієї теорії збурень є те, що вона працює лише для нижніх збуджених станів, коли ангармонізми є нерозвинутими. Водночас вона має й велику перевагу, оскільки для одержання числового результату потребує лише елементарного вміння брати похідні від функції $w_0(y)$.

Обговоримо тепер кілька модельних задач. Потенціал $U = U(y)$ знаходимо з умови, що

$$NU \left(\frac{x}{\sqrt{N}} \right) = \Phi(x),$$

де $\Phi(x)$ — вихідна потенціальна енергія.

Наприклад, для гармонічного осцилятора з потенціальною енергією

$$\Phi(x) = \frac{m\omega_0^2}{2} x^2,$$

пригадуючи, що $y = x/\sqrt{N}$, знаходимо

$$U(y) = \frac{m\omega_0^2}{2} y^2,$$

а решта розрахунків є шкільного рівня типу “зведення подібних”:

$$y_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}, \quad w_0(y_0) = \frac{\hbar\omega_0}{2}, \quad \omega = 2\omega_0,$$

$$p_0 = \frac{1}{2}, \quad \beta_3 = -\frac{1}{4\sqrt{2}}, \quad \beta_4 = \frac{5}{32}.$$

У результаті у формулі для енергії $E_{n,l}/N$ член $\sim 1/N^2$ дорівнює нулеві і ми отримуємо точний результат:

$$E_{n,l} = \hbar\omega_0 \left(2n + l + \frac{N}{2} \right).$$

Для кулонівської задачі, коли

$$\Phi(x) = -\frac{e^2}{x},$$

функція

$$U(y) = -\frac{1}{N\sqrt{N}} \frac{e^2}{y}$$

і також прості розрахунки дають:

$$y_0 = \frac{\hbar^2}{4me^2} N\sqrt{N}, \quad w_0(y_0) = -\frac{2me^4}{\hbar^2 N^3}, \quad \omega = \frac{8me^4}{\hbar^3 N^3}$$

$$p_0 = 1, \quad \beta_3 = -\frac{1}{2}, \quad \beta_4 = \frac{3}{4}.$$

Тепер енергія

$$\frac{E_{n,l}}{N} = -\frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega}{N} \left(n + l - \frac{1}{2} \right) - \frac{3\hbar\omega}{4N^2} (2n + 2l - 1)^2 + \dots,$$

або

$$E_{n,l} = \frac{8me^4}{\hbar^2 N^2} \left[-\frac{1}{4} + \frac{2n + 2l - 1}{2N} - \frac{3}{4N^2} (2n + 2l - 1)^2 + O\left(\frac{1}{N^3}\right) \right].$$

Цей вираз є відтворенням перших трьох членів розкладу за степенями $1/N$ точної формули

$$E_{n,l} = -\frac{2me^4}{\hbar^2 (2n + 2l - 1 + N)^2},$$

яку ми отримали в §44.

Цікаво порівняти, що дають перші члени розкладу для кулонівської задачі в тривимірному випадку $N = 3$. Для основного стану ($n = 0, l = 0$) наше наближення дає

$$E_{0,0} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{8}{9},$$

тобто з точністю $\sim 11\%$ відтворює точний результат.

Після цієї успішної перевірки $1/N$ -розкладу на еталонних моделях дослідимо інші задачі.

Звернемось до вже не раз обговорюваної моделі ангамонічного осцилятора “ x^4 ”, коли $U = \alpha y^4$. Необхідні розрахунки також є простими і справді зводяться хіба що до акуратного зведення подібних:

$$y_0 = \left(\frac{\hbar^2}{16m\alpha} \right)^{1/6}, \quad w_0(y_0) = \frac{3}{8} \left(\frac{2\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3},$$

$$\hbar\omega = \sqrt{6} \left(\frac{2\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3},$$

$$p_0 = \frac{1}{\sqrt{6}}, \quad \beta_3 = -\frac{1}{12 \cdot 6^{1/4}}, \quad \beta_4 = \frac{11}{48\sqrt{6}}.$$

Для основного стану енергія

$$\begin{aligned} \frac{E_{0,0}}{N} &= \left(\frac{2\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \left[\frac{3}{8} + \frac{1}{N} \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{N^2} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} - \frac{25}{36} \right) + O\left(\frac{1}{N^3} \right) \right]. \end{aligned}$$

Незважаючи на те, що параметр $1/N$ є зовсім не малим, коли $N = 1$, ми з цієї формули, однак, отримаємо добрий результат і в цьому випадку:

$$E_{0,0} = \left(\frac{2\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \times 0.477693.$$

Числовий коефіцієнт з 10% точністю узгоджується з точним значенням — 0.5301810.

На завершення наводимо також результат розрахунку для $|x|$ -осцилятора:

$$U = \alpha|y|/\sqrt{N}.$$

Отже,

$$y_0 = \left(\frac{\hbar^2}{4m\alpha} \sqrt{N} \right)^{1/3}, \quad w_0(y_0) = \frac{3}{4} \left(\frac{2\hbar^2\alpha^2}{mN} \right)^{1/3},$$

$$\hbar\omega = \sqrt{3} \left(\frac{2\hbar^2\alpha^2}{mN} \right)^{1/3},$$

$$p_0 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \beta_3 = -\frac{1}{3^{5/4}}, \quad \beta_4 = \frac{5}{12\sqrt{3}}.$$

Енергія основного стану

$$\frac{E_{0,0}}{N} = \left(\frac{2\hbar^2\alpha^2}{mN} \right)^{1/3} \left[\frac{3}{4} + \frac{1}{N} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 \right) + \frac{1}{3N^2} \left(\sqrt{3} - \frac{5}{3} \right) \right].$$

Для одновимірного випадку, $N = 1$, числовий коефіцієнт у квадратних дужках дорівнює 0.637820, а точний результат (див. §24: $\varepsilon_0/4^{1/3}$, з таблиці $\varepsilon_0 = 1.018793$) дає 0.641799. Як бачимо, і в цьому випадку ми одержали дуже добре узгодження, хоча $1/N$ знову ж таки справді не є малим параметром⁴.

Насамкінець зауважимо, що для степеневих потенціалів, $U \sim y^s$, наш $1/N$ -розклад дійсно виявився “чистим” розкладом за параметром $1/N$, оскільки залежність від N множника в U (див. кулонівську задачу або $|x|$ -осцилятор) збирається у спільний множник для всіх поправок. Для інших потенціалів такого спільного множника вже може й не бути.

§ 48. Ефективна маса домішок у конденсованих тілах

Розглянемо задачу про рух домішкових атомів у конденсованому середовищі. Це може бути, наприклад, рух атома ${}^3\text{He}$ в рідкому ${}^4\text{He}$ або рух електрона в йонному кристалі.

Ми розв’яжемо задачу про рух частинки в конденсованому тілі, яке складається з N атомів (йонів) в об’ємі V з координатами $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$. Наше завдання — знайти ефективну масу такої частинки, використовуючи формули стаціонарної теорії збурень.

⁴Для довідки наведемо наступні члени розкладу у квадратних дужках у виразах для енергій основного стану цих моделей: для ангармонічного осцилятора “ x^4 ” доданок, пропорційний до $1/N^3$, дорівнює $\left(\frac{17}{27} - \frac{287}{432} \sqrt{\frac{2}{3}} \right) / N^3$; для $|x|$ -осцилятора він дорівнює $\left(\frac{337}{72} \sqrt{3} - 8 \right) / 9N^3$ (див. виноску на стор. 422).

Гамільтоніан задачі

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} + \hat{H}',$$

де m — початкова або “гола” маса частинки, $\hat{\mathbf{p}}$ — оператор її імпульсу, \hat{H}' — гамільтоніан середовища, а оператор \hat{V} , який ми розглядаємо як збурення (наближення слабкого зв'язку), описує потенціальну енергію взаємодії частинки з атомами середовища:

$$\hat{V} = \sum_{j=1}^N U(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|),$$

де \mathbf{r} — координата частинки.

Розрахуємо поправки до енергії системи “частинка плюс середовище” від оператора збурення \hat{V} , коли середовище перебуває в основному стані з енергією E'_0 і хвильовою функцією $|0\rangle$, а частинка має імпульс $\hbar\mathbf{k}$, енергію $\hbar^2 k^2/2m$ і хвильову функцію $|\mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}/\sqrt{V}$. Отже, повна енергія системи

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots,$$

де нульове наближення

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E'_0.$$

Перша поправка за означенням дорівнює:

$$E_k^{(1)} = \langle \mathbf{k}, 0 | \hat{V} | \mathbf{k}, 0 \rangle,$$

де хвильова функція системи в нульовому наближенні $|\mathbf{k}, 0\rangle = |\mathbf{k}\rangle|0\rangle$. Розрахуємо недиагональний матричний елемент оператора \hat{V} на плоских хвилях, який використаємо і для другої поправки:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle &= \int \frac{e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \sum_{j=1}^N U(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}_j} \int e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}} U(R) d\mathbf{R}, \end{aligned}$$

тут уведено позначення для нової змінної інтегрування $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_j$ (якобіан переходу дорівнює одиниці). Оскільки інтеграл не залежить від індексу j , то

$$\langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle = \frac{\sqrt{N}}{V} \rho_{\mathbf{q}} \nu_{\mathbf{q}}, \quad \rho_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}$$

— коефіцієнт Фур'є флюктуації густини атомів у середовищі, а $\nu_{\mathbf{q}}$ є коефіцієнтом Фур'є енергії взаємодії домішки з атомом:

$$\nu_{\mathbf{q}} = \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} U(R) d\mathbf{R},$$

де хвильовий вектор $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Тепер маємо:

$$E_k^{(1)} = \rho \nu_0,$$

де $\rho = N/V$ — густина атомів середовища.

Зробимо тепер розрахунок другої поправки:

$$E_k^{(2)} = \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{|\langle \mathbf{k}', \mathbf{q}' | \hat{V} | \mathbf{k}, 0 \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_{k',q'}^{(0)}},$$

енергія проміжного стану $E_{k',q'}^{(0)} = \hbar^2 k'^2 / 2m + E'_0 + E(q')$, де $E(q')$ — енергія збудження середовища, а хвильова функція $|\mathbf{k}', \mathbf{q}'\rangle = |\mathbf{k}'\rangle |\mathbf{q}'\rangle$. Хвильову функцію середовища $|\mathbf{q}'\rangle$ в головному наближенні можна записати, згідно з принципом суперпозиції, як добуток суми плоских хвиль атомів середовища на хвильову функцію основного стану $|\mathbf{q}'\rangle = \rho_{-\mathbf{q}'} |0\rangle / \sqrt{S_{q'}}$, $S_{q'} = \langle 0 | \rho_{\mathbf{q}'} \rho_{-\mathbf{q}'} | 0 \rangle$. Середньоквадратичну флюктуацію густини атомів

$$S_q = \langle 0 | \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} | 0 \rangle = \overline{|\rho_{\mathbf{q}}|^2},$$

яка визначається розташуванням атомів у середовищі, називають структурним фактором конденсованого тіла (тут риска означає усереднення за основним станом).

Використовуючи знайдений вище матричний елемент оператора збурень, перейдемо від підсумовування за \mathbf{k}' до підсумовування

за хвильовим вектором \mathbf{q} і отримаємо

$$E_k^{(2)} = \frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{|(\mathbf{q}' | \rho_{\mathbf{q}} \nu_{\mathbf{q}} | 0)|^2}{\hbar^2 k^2 / 2m - \hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 / 2m - E(q')}.$$

Хвильова функція основного стану $|0\rangle$ залежить лише від різниці координат атомів, тому матричний елемент

$$(\mathbf{q}' | \rho_{\mathbf{q}} | 0) = (0 | \rho_{\mathbf{q}'} \rho_{\mathbf{q}} | 0) / \sqrt{S_{q'}} = \sqrt{S_q} \delta_{\mathbf{q} + \mathbf{q}', 0}.$$

Справді, обчислюючи цю величину в деякій іншій системі координат, зсунутій стосовно початкової на довільний сталий вектор \mathbf{R} , коли $\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_j + \mathbf{R}$, ми отримаємо зайвий множник $e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{q}')\mathbf{R}}$, і оскільки результат не має залежати від \mathbf{R} , то мусить бути: $\mathbf{q} + \mathbf{q}' = 0$.

Тепер друга поправка

$$E_k^{(2)} = -\frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{S_q |\nu_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar^2 q^2 / 2m + \hbar^2 (\mathbf{k}\mathbf{q}) / m + E(q)}.$$

Розкладемо вираз під знаком суми в ряд за степенями \mathbf{k} :

$$E_k^{(2)} = -\frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{S_q |\nu_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar^2 q^2 / 2m + E(q)} \times \left[1 - \frac{2\mathbf{k}\mathbf{q}}{q^2 + 2mE(q)/\hbar^2} + \left(\frac{2\mathbf{k}\mathbf{q}}{q^2 + 2mE(q)/\hbar^2} \right)^2 - \dots \right].$$

Найнижчі збуджені стани конденсованого тіла — це звичайні звукові хвилі (фонони), коли $E(q) = c\hbar q$, $q \rightarrow 0$, c — швидкість звуку. Отже, такий розклад можна робити при будь-яких значеннях q . Внесок від другого члена розкладу очевидно дорівнює нулеві, оскільки доданки з від'ємними й додатними напрямками вектора \mathbf{q} взаємно скорочуються:

$$E_k^{(2)} = E_{k=0}^{(2)} - \frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{S_q |\nu_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar^2 q^2 / 2m + E(q)} \frac{4(\mathbf{k}\mathbf{q})^2}{[q^2 + 2mE(q)/\hbar^2]^2} + \dots,$$

де величина

$$E_{k=0}^{(2)} = -\frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{S_q |\nu_q|^2}{\hbar^2 q^2 / 2m + E(q)}$$

разом із першою поправкою дорівнює енергії зв'язку домішки в конденсованому середовищі (енергія “занурення” домішки). Перейдемо у виразі для $E_k^{(2)}$ від підсумовування за хвильовим вектором \mathbf{q} до інтегрування, маючи на увазі граничний перехід $V \rightarrow \infty$, і проінтегруємо у сферичних координатах за кутовими змінними:

$$E_k^{(2)} = E_{k=0}^{(2)} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{2}{3\pi^2 \rho} \int_0^\infty q^4 \frac{S_q |2m\nu_q / \hbar^2|^2}{[q^2 + 2mE(q) / \hbar^2]^3} dq + \dots$$

Бачимо, що при малих значеннях хвильового вектора \mathbf{k} друга поправка до енергії пропорційна до k^2 . Тепер повна енергія

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} = E_{k=0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \dots, \quad k \rightarrow 0,$$

де енергія “занурення”

$$E_{k=0} - E'_0 = \rho \nu_0 + E_{k=0}^{(2)},$$

а другий доданок можна трактувати як кінетичну енергію домішки з ефективною масою m^* , що визначається з рівняння:

$$\frac{m}{m^*} = 1 - \frac{2}{3\pi^2 \rho} \int_0^\infty q^4 \frac{S_q |2m\nu_q / \hbar^2|^2}{[q^2 + 2mE(q) / \hbar^2]^3} dq.$$

Для оцінки ефективної маси незарядженої частинки використаймо одиницю виміру довжини a , яка є радіусом дії потенціалу, $\nu_0 = 2\pi \hbar^2 a / \bar{m}$, \bar{m} — зведена маса домішки й атома середовища (див. Приклад до §107). Перейдемо до знерозміреної змінної інтегрування $p = qa$ і введемо знерозмірений коефіцієнт Фур'є енергії взаємодії $\nu_q^* = \nu_q / \nu_0$. У результаті

$$\frac{m}{m^*} = 1 - \frac{2}{3} \rho a^3 \left(\frac{4m}{\bar{m}} \right)^2 \int_0^\infty p^4 \frac{S_q |\nu_q^*|^2}{[p^2 + 2ma^2 E(q) / \hbar^2]^3} dp,$$

де $q = p/a$. Як бачимо, ефективна маса домішки лінійно зростає з густиною при малих значеннях ρ .

Цікаво порівняти цю квантову задачу із задачею класичної гідродинаміки про рух твердої кулі маси m і радіуса a в ідеальній рідині зі сталою швидкістю \mathbf{v} .

Кінетична енергія системи “куля плюс рідина” дорівнює $m^* \mathbf{v}^2/2$, де

$$\frac{m^*}{m} = 1 + \frac{2}{3} \pi \rho a^3.$$

Другий доданок у цьому виразі, який називають приєднаною масою, ураховує реакцію рідини на рух кулі. Вона може інтерпретуватись як збільшення маси кулі на величину, яка дорівнює половині маси рідини, що виштовхнута нею. Як бачимо, в лінійному наближенні за густиною квантовий вираз для m^* з точністю до сталої збігається з класичним.

§ 49. Модель із неаналітичною залежністю енергії від константи взаємодії

Розглянемо рівняння Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

де гамільтоніан

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}.$$

Власні функції і власні значення гамільтоніана \hat{H}_0 відомі:

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)},$$

а для визначеності вважаємо індекс стану $n = 0, 1, 2, \dots, N$. Рівняння для коефіцієнтів розкладу хвильової функції ψ за $\psi_n^{(0)}$ має такий вигляд:

$$\left(E_n^{(0)} - E \right) C_n + \sum_{m=0}^N V_{nm} C_m = 0.$$

На відміну від рівняння, яке ми виписували в §45, опускаємо індекс у шуканій енергії і другий індекс у коефіцієнтах C_{mn} .

Модель полягає в тому, що матричні елементи оператора збурення (див. [20])

$$V_{0n} = V_{n0} = U \neq 0,$$

решта

$$V_{mn} = 0.$$

Випишемо рівняння для C_n при $n = 0$,

$$\left(E_0^{(0)} - E\right) C_0 + U \sum_{m=1}^N C_m = 0,$$

а також рівняння, коли $n \neq 0$,

$$\left(E_n^{(0)} - E\right) C_n + UC_0 = 0,$$

з якого маємо

$$C_n = \frac{UC_0}{E - E_n^{(0)}}.$$

Тепер із попереднього рівняння для C_n при $n = 0$ отримуємо

$$E - E_0^{(0)} = U^2 \sum_{m=1}^N \frac{1}{E - E_m^{(0)}}.$$

Уведемо густину станів

$$\rho(\mathcal{E}) = \sum_{m=1}^N \delta(\mathcal{E} - E_m^{(0)})$$

і перепишемо наше рівняння так:

$$E - E_0^{(0)} = U^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathcal{E})}{E - \mathcal{E}} d\mathcal{E}.$$

Змоделюймо тепер густину станів ρ (див. рис. 45), вибравши її постійною величиною в межах $E_0^{(0)} - \Delta \leq \mathcal{E} \leq E_0^{(0)} + \Delta$ і рівною нулеві поза ними:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \rho \int_{E_0^{(0)} - \Delta}^{E_0^{(0)} + \Delta} d\mathcal{E} = 2\rho\Delta.$$

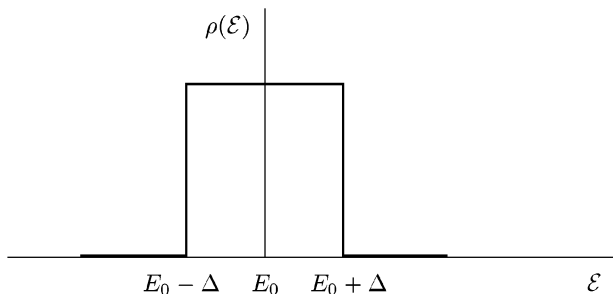


Рис. 45. Модель густини станів.

З іншого боку, за означенням,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \sum_{n=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\mathcal{E} - E_n^{(0)}) d\mathcal{E} = \sum_{n=1}^N 1 = N.$$

Отже, $N = 2\rho\Delta$, або

$$\rho = \frac{N}{2\Delta}.$$

Тепер

$$E - E_0^{(0)} = \frac{U^2 N}{2\Delta} \int_{E_0^{(0)} - \Delta}^{E_0^{(0)} + \Delta} \frac{d\mathcal{E}}{E - \mathcal{E}}.$$

Інтегруємо і отримуємо трансцендентне рівняння для невідомої величини E :

$$E - E_0^{(0)} = -\frac{U^2 N}{2\Delta} \ln \left| \frac{E - E_0^{(0)} - \Delta}{E - E_0^{(0)} + \Delta} \right|.$$

Звідси знайдемо найнижче значення енергії E , коли

$$E - E_0^{(0)} \simeq -\Delta.$$

Отже,

$$\Delta = \frac{U^2 N}{2\Delta} \ln \left(\frac{-2\Delta}{E - E_0^{(0)} + \Delta} \right),$$

звідки

$$E - E_0^{(0)} = -\Delta - 2\Delta e^{-1/\lambda},$$

де константа взаємодії

$$\lambda = \frac{U^2 N}{2\Delta^2}.$$

Ми отримали цікавий результат — неаналітичну залежність енергії E нашої моделі від константи взаємодії λ . Очевидно, що цей результат неможливо одержати звичайним застосуванням теорії збурень Релея–Шредингера.

Модель, яку ми розглянули, коли матричні елементи оператора збурення є відмінними від нуля лише між основним та збудженими станами нульової задачі (і всі вони рівні між собою), стосується і моделі надпровідника Бардіна–Купера–Шріффера (модель БКШ). Пониження енергії основного стану в моделі БКШ за рахунок електрон-фононої взаємодії та утворення куперівських пар електронів з енергією зв'язку порядку енергетичної щільності Δ має таку ж залежність від константи зв'язку λ , яку ми щойно знайшли. Причому $\Delta \sim \omega_D$, де ω_D — частота Дебая. При температурі абсолютного нуля надпровідник — це сукупність куперівських пар, які при розсіянні не сприймають енергії меншої, ніж енергія зв'язку. Тому й спостерігається безутратний транспорт електричного заряду. Із підвищенням температури тепловий рух розриває куперівські пари, і при температурі $T_c = 2\Delta e^{-1/\lambda}$ надпровідність зникає.

§ 50. Теорія збурень у випадку виродження

Розглянемо незбурену систему, енергетичні рівні якої є виродженими, тобто рівню енергії $E_n^{(0)}$ відповідає не одна власна функція, а декілька:

$$\hat{H}_0 \psi_{n,\alpha}^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_{n,\alpha}^{(0)},$$

де другий індекс стану $\alpha = 1, \dots, s$. Кратність виродження s , узагалі кажучи, залежить від квантового числа n . Наприклад, у теорії атома водню енергія $E_n^{(0)} = -me^4/2\hbar^2n^2$ залежить від головного квантового числа $n = 1, 2, \dots$, а хвильові функції $\psi_{n,l,m}^{(0)}$ залежать не лише від n , а й від орбітального l та магнітного m квантових чисел, $\alpha = (l, m)$. Кратність виродження $s = n^2$ (без урахування спіну електрона).

Збурення \hat{V} може приводити до часткового або повного зняття виродження. Наше завдання — знайти це розщеплення енергетичних рівнів для збуреної задачі. Виходимо з рівняння Шредингера

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E\psi.$$

Зобразимо функцію ψ у вигляді лінійної комбінації з s функцій, що відповідають енергії $E_n^{(0)}$:

$$\psi = \sum_{\alpha=1}^s C_{\alpha} \psi_{n,\alpha}^{(0)}.$$

Це є наближений вигляд хвильової функції, оскільки сукупність лише s функцій $\psi_{n,\alpha}^{(0)}$ не утворює повного набору. Підставимо цей вираз у рівняння Шредингера, помножимо його зліва на $\psi_{n,\alpha'}^{(0)*}$, проінтегруємо за змінними, від яких залежать хвильові функції, і знайдемо рівняння для коефіцієнтів розкладу C_{α} :

$$\sum_{\alpha=1}^s \left[(E_n^{(0)} - E) \delta_{\alpha'\alpha} + V_{\alpha'\alpha} \right] C_{\alpha} = 0,$$

де матричний елемент оператора збурення

$$V_{\alpha'\alpha} = \int \psi_{n,\alpha'}^{(0)*} \hat{V} \psi_{n,\alpha}^{(0)} dq.$$

Умовою нетривіального розв'язку отриманого рівняння є рівність його визначника нулеві:

$$| -\Delta E \delta_{\alpha'\alpha} + V_{\alpha'\alpha} | = 0,$$

тут уведено позначення для зсуву енергії

$$\Delta E = E - E_n^{(0)}.$$

Ми отримали алгебраїчне рівняння s -го степеня для ΔE , корені якого $\Delta E_1, \dots, \Delta E_s$ дають шукане розщеплення енергетичних рівнів. Залежно від симетрії оператора збурення \hat{V} , ці корені можуть бути всі різними, тоді виродження повністю знімається, або якщо деякі корені рівні між собою, то виродження знімається лише частково.

Наступний крок полягає в знаходженні коефіцієнтів розкладу C_α з рівняння для них з урахуванням умови нормування

$$\sum_{\alpha=1}^s |C_\alpha|^2 = 1.$$

Покладаючи $\Delta E = \Delta E_1$, з цих рівнянь знаходимо $C_\alpha = C_\alpha(\Delta E_1)$ і відповідну хвильову функцію

$$\psi_1 = \sum_{\alpha} C_\alpha(\Delta E_1) \psi_{n,\alpha}^{(0)}.$$

Послідовно продовжуємо цю процедуру і, нарешті, покладаючи $\Delta E = \Delta E_s$, знаходимо $C_\alpha = C_\alpha(\Delta E_s)$ і s -ту хвильову функцію

$$\psi_s = \sum_{\alpha} C_\alpha(\Delta E_s) \psi_{n,\alpha}^{(0)}.$$

Поставлена задача розв'язана в першому наближенні. Нагадаємо, що при відсутності виродження хвильові функції нульового наближення просто збігались із хвильовими функціями незбуреної задачі. У випадку виродження, оскільки одному рівню енергії $E_n^{(0)}$ відповідають s хвильових функцій, ми повинні в нульовому наближенні взяти до уваги всі ці функції. Згідно з принципом суперпозиції, їхня лінійна комбінація також описує стан з цією енергією. Отже, знайдені хвильові функції ψ_1, \dots, ψ_s є правильними хвильовими функціями нульового наближення. На цих функціях можна тепер розраховувати поправки вищого порядку.

Як приклад розглянемо випадок двократного ($s = 2$) виродження. Для зсуву енергії ΔE маємо квадратне рівняння:

$$\begin{vmatrix} -\Delta E + V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & -\Delta E + V_{22} \end{vmatrix} = 0,$$

корені якого

$$\Delta E_{1,2} = \frac{V_{11} + V_{22}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}.$$

Система рівнянь для коефіцієнтів розкладу C_α має такий вигляд:

$$(V_{11} - \Delta E)C_1 + V_{12}C_2 = 0,$$

$$V_{21}C_1 + (V_{22} - \Delta E)C_2 = 0,$$

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

З другого рівняння знаходимо

$$C_2 = -\frac{V_{21}}{V_{22} - \Delta E} C_1.$$

Тепер із третього рівняння

$$|C_1|^2 = \frac{1}{1 + |V_{12}|^2/(V_{22} - \Delta E)^2}.$$

Отже, маємо:

$$C_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{1 + |V_{12}|^2/(V_{22} - \Delta E)^2}},$$

$$C_2 = \mp \frac{V_{21}}{(V_{22} - \Delta E)\sqrt{1 + |V_{12}|^2/(V_{22} - \Delta E)^2}}.$$

Розглянемо для простоти випадок, коли діагональні матричні елементи оператора збурення дорівнюють нулеві: $V_{11} = V_{22} = 0$. Для зсуву енергії отримаємо

$$\Delta E_{1,2} = \pm |V_{12}|.$$

Тепер при $\Delta E = \Delta E_1 = |V_{12}|$ знаходимо

$$C_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad C_2 = \pm \frac{V_{21}}{|V_{12}|} \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Припустимо, що матричні елементи оператора збурень є дійсними величинами і $V_{12} < 0$, тоді

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

і правильна хвильова функція нульового наближення

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{n1}^{(0)} - \psi_{n2}^{(0)} \right).$$

Якщо $\Delta E = \Delta E_2 = -|V_{12}|$, то

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

а хвильова функція

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{n1}^{(0)} + \psi_{n2}^{(0)} \right).$$

Для систем із двома станами виписані формули дають точний розв'язок задачі. Ці вирази були використані в §3 для ілюстрації принципу суперпозиції: молекулярний йон водню, молекула етилену, явище биття та ін.

§ 51. Ефект Штарка в атомі водню

Ефект Штарка — це розщеплення енергетичних рівнів атома в зовнішньому електричному полі. Накладемо на атом водню зовнішнє постійне однорідне електричне поле⁵ напруженістю \mathcal{E} . Виберемо систему координат так, щоб вектор \mathcal{E} був напрямлений уздовж осі z . Оператор енергії взаємодії атома із зовнішнім полем

$$\hat{V} = -\mathbf{d}\mathcal{E},$$

де електричний дипольний момент атома

$$\mathbf{d} = e\mathbf{r} = -|e|\mathbf{r},$$

⁵Вплив неоднорідних полів на атомні спектри досліджував В. С. Міліянчук (1905–1958), який працював у Львівському університеті й у 1946–1958 роках завідував кафедрою теоретичної фізики.

а \mathbf{r} — радіус-вектор електрона. Тут ми не беремо до уваги електричний квадрупольний та вищі моменти атома. Отже, оператор

$$\hat{V} = |e|\mathbf{r}\mathcal{E} = |e|\mathcal{E}z = |e|r\mathcal{E} \cos \theta,$$

де полярний кут θ — це кут між віссю z і радіус-вектором \mathbf{r} .

Розрахуємо першу поправку до енергії основного стану атома водню ($-me^4/2\hbar^2$), розглядаючи оператор \hat{V} як збурення:

$$E_0^{(1)} = \langle 1, 0, 0 | \hat{V} | 1, 0, 0 \rangle = \int \psi_{1,0,0}^2(\mathbf{r}) |e|\mathbf{r}\mathcal{E} d\mathbf{r},$$

тут $|n, l, m\rangle = \psi_{n,l,m}$ — хвильові функції атома водню. Легко бачити, що перша поправка дорівнює нулеві. Це видно хоча би з того, що при заміні \mathbf{r} на $(-\mathbf{r})$ вона змінює знак. Формально нульове значення отримуємо при інтегруванні у сферичній системі координат за полярним кутом θ . І взагалі, усі діагональні матричні елементи дорівнюють нулеві:

$$\langle n, l, m | \hat{V} | n, l, m \rangle = 0.$$

Отже, виходить, що розщеплення енергетичних рівнів атомів відмінне від нуля лише в другому порядку теорії збурень і є, внаслідок цього, пропорційним до квадрата напруженості електричного поля. Цей так званий квадратичний ефект Штарка і спостерігається для атомів. Винятком є атом водню, у якому, внаслідок виродження енергетичних рівнів, спостерігаємо лінійний ефект Штарка, тобто зсув енергетичних рівнів, пропорційний до напруженості \mathcal{E} .

Розглянемо, для прикладу, перший збуджений рівень атома водню, коли головне квантове число $n = 2$. Енергії ($-me^4/8\hbar^2$) тепер відповідають чотири хвильові функції:

$$|1\rangle = \psi_{2,0,0}, \quad |2\rangle = \psi_{2,1,0},$$

$$|3\rangle = \psi_{2,1,-1}, \quad |4\rangle = \psi_{2,1,1}.$$

Розрахуємо потрібні для розв'язку секулярної задачі матричні елементи $V_{\alpha'\alpha}$ оператора збурення на цих станах. Використовуючи раніше прийняті в теорії атома водню позначення, знаходимо

$$\langle n, l', m' | \hat{V} | n, l, m \rangle = |e|\mathcal{E} \int_0^\infty R_{n,l'}(r)r R_{n,l}(r)r^2 dr$$

$$\begin{aligned} & \times \int_0^\pi \Theta_{l',m'}(\theta) \cos \theta \Theta_{l,m}(\theta) \sin \theta d\theta \\ & \times \int_0^{2\pi} \frac{e^{-im'\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} d\varphi = \text{const} \times \delta_{m',m}. \end{aligned}$$

Символ Кронекера $\delta_{m',m}$ дає інтегрування за азимутальним кутом φ , внаслідок чого з усіх матричних елементів $V_{\alpha'\alpha}$ відмінними від нуля є лише V_{12} та V_{21} :

$$V_{12} = V_{21} = \langle 1 | \hat{V} | 2 \rangle = \langle 2, 0, 0 | \hat{V} | 2, 1, 0 \rangle.$$

Таким чином, матриця оператора збурення має такий вигляд:

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} 0 & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{21} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Матричний елемент V_{12} легко розрахувати:

$$\begin{aligned} V_{12} &= |e| \mathcal{E} \int_0^\infty R_{2,0}(r) r R_{2,1}(r) r^2 dr \\ &\times \int_0^\pi \Theta_{0,0}(\theta) \cos \theta \Theta_{1,0}(\theta) \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} d\varphi. \end{aligned}$$

Маємо інтеграли:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty R_{2,0}(r) r R_{2,1}(r) r^2 dr &= \frac{a_B}{4\sqrt{3}} \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^4 \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) d\rho \\ &= \frac{a_B}{4\sqrt{3}} \left(4! - \frac{5!}{2}\right) = -3\sqrt{3}a_B, \end{aligned}$$

$$\int_0^\pi \Theta_{0,0}(\theta) \cos \theta \Theta_{1,0}(\theta) \sin \theta d\theta = \frac{\sqrt{3}}{2} \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Отже,

$$V_{12} = -3|e| \mathcal{E} a_B.$$

Запишемо секулярне рівняння

$$\begin{vmatrix} -\Delta E & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{21} & -\Delta E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\Delta E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\Delta E \end{vmatrix} = 0.$$

Розкриваючи визначник, знаходимо рівняння четвертого порядку для зсуву енергії ΔE . Випишемо розв'язки:

$$\Delta E_{1,2} = \pm |V_{12}|, \quad \Delta E_{3,4} = 0.$$

Як бачимо, виродження знімається лише частково.

Випишемо тепер рівняння для коефіцієнтів C_α :

$$-\Delta E C_1 + V_{12} C_2 = 0,$$

$$V_{21} C_1 - \Delta E C_2 = 0,$$

$$-\Delta E C_3 = 0,$$

$$-\Delta E C_4 = 0$$

та умову нормування для них

$$|C_1|^2 + |C_2|^2 + |C_3|^2 + |C_4|^2 = 1.$$

Нехай $\Delta E = \Delta E_3 = 0$. З рівнянь випливає, що $C_1 = 0$, $C_2 = 0$. Крім того, покладемо $C_4 = 0$, а з умови нормування маємо $C_3 = 1$. Отже, хвильова функція

$$\psi_3 = |3\rangle = \psi_{2,1,-1},$$

і їй відповідає енергія $E_3 = -me^4/8\hbar^2$.

Нехай тепер $\Delta E = \Delta E_4 = 0$. Міркування, аналогічні до попередніх, приводять до хвильової функції

$$\psi_4 = |4\rangle = \psi_{2,1,1},$$

що описує стан з такою ж енергією $E_4 = -me^4/8\hbar^2$.

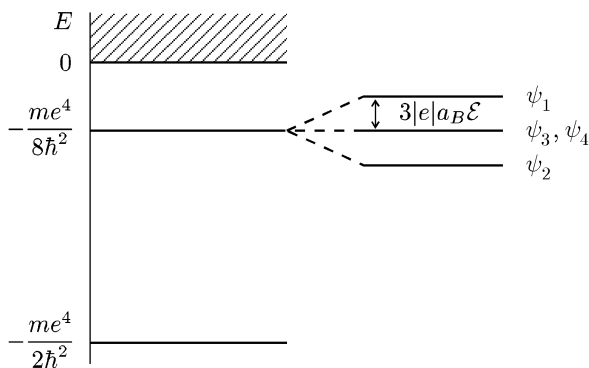


Рис. 46. Розщеплення енергетичних рівнів атома водню в електричному полі.

Далі розглянемо нетривіальні розв'язки секулярного рівняння. Перший корінь

$$\Delta E = \Delta E_1 = |V_{12}| = 3|e|a_B \mathcal{E}.$$

З третього та четвертого рівнянь для C_α маємо $C_3 = 0$, $C_4 = 0$, а з першого рівняння

$$C_1 = \frac{V_{12}}{\Delta E} C_2 = -C_2.$$

З умови нормування знаходимо явні вирази:

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

Отже,

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle),$$

а відповідна енергія

$$E_1 = -me^4/8\hbar^2 + 3|e|a_B \mathcal{E}.$$

Беремо другий корінь

$$\Delta E = \Delta E_2 = -|V_{12}| = -3|e|a_B \mathcal{E}.$$

З першого рівняння

$$C_1 = \frac{V_{12}}{\Delta E} C_2 = C_2$$

і з допомогою умови нормування знаходимо

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

Тепер хвильова функція і відповідна енергія:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle),$$

$$E_2 = -me^4/8\hbar^2 - 3|e|a_B\mathcal{E}.$$

Симетричній функції, як бачимо, відповідає менше значення енергії (див. також рис. 46).

§ 52. π -електронна теорія органічних молекул

Ще однією цікавою ілюстрацією застосування теорії збурень є розрахунок енергетичного спектра електронів на π -зв'язках в органічних молекулах типу бензолу C_6H_6 (рис. 47). Для лінійних органічних молекул типу бутадієну цю задачу ми розв'язали раніше (див. Приклад 3 до §13). Задача для бензолу відрізняється тим, що тут ми маємо замкнений ланцюжок. Її розв'язок можна використати також для розрахунку енергетичних рівнів електрона в кристалі. Зрозуміло, що таке чергування подвійних і одинарних зв'язків є суперпозиційним, а не закріпленим. Тобто, молекула бензолу є повністю симетричною, про що і свідчить експеримент.

Розгляньмо замкнений ланцюжок з N атомами вуглецю, які сполучені між собою одинарними та подвійними зв'язками, що чергуються. Кожен з атомів вуглецю також сполучений одинарним зв'язком з атомом водню. Подвійний зв'язок створений так званими π - та σ -зв'язками. Нас цікавитимуть саме π -зв'язки, на яких електрони є рухливими. Наше завдання — розрахувати рівні енергії цих π -електронів. Індексом n будемо нумерувати стани електрона на n -тому атомі вуглецю.

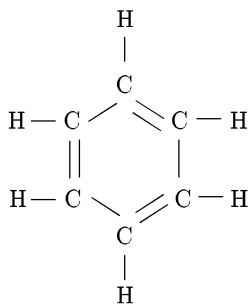


Рис. 47. Молекула бензолу.

Отже, ми знову маємо справу із секулярною проблемою:

$$\sum_{n'} (-E\delta_{nn'} + H_{nn'})C_{n'} = 0,$$

де матричні елементи гамільтоніана задаємо так:

$$H_{nn} = E_0,$$

$$H_{n,n\pm 1} = -A,$$

решта $H_{nn'} = 0$. Це є так зване наближення найближчих сусідів, коли враховуються “стрибки” електрона лише на перші сусідні вузли. Імовірність переходу електрона через вузол вважається такою, що дорівнює нулеві. Інакше кажучи, хвильова функція електрона сильно локалізована на вузлі і не перекривається з хвильовою функцією наступних сусідів. Ураховуючи це, випишемо у явному вигляді рівняння для коефіцієнтів C_n :

$$(E_0 - E)C_n - AC_{n+1} - AC_{n-1} = 0$$

або

$$C_{n+1} = \frac{E_0 - E}{A}C_n - C_{n-1}.$$

Запишемо це рівняння в компактнішій формі. Для цього введемо вектор

$$X_n = \begin{pmatrix} C_n \\ C_{n-1} \end{pmatrix}$$

та так звану трансфер-матрицю

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} \frac{E_0 - E}{A} & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Тепер рівняння для коефіцієнтів C_n запишемо так:

$$X_{n+1} = \hat{T} X_n.$$

Оскільки ланцюжок замкнений, то коефіцієнт C_{N+1} повинен збігатись із коефіцієнтом C_1 , а коефіцієнт C_{N+2} — з коефіцієнтом C_2 і т.д. Нагадаємо, що, згідно з принципом суперпозиції, $|C_n|^2$ дорівнює ймовірності того, що електрон знаходиться на n -тому атомі вуглецю. Із цих граничних умов випливає, що

$$X_{N+2} = X_2.$$

Ліву частину цієї рівності можна записати ще й так:

$$X_{N+2} = \hat{T} X_{N+1} = \hat{T} \hat{T} X_N = \dots = \hat{T}^N X_2.$$

Отже, ми отримали однорідне лінійне рівняння для вектора X_2

$$\hat{T}^N X_2 = X_2,$$

або

$$(\hat{T}^N - 1) X_2 = 0.$$

Умовою нетривіального розв'язку цього рівняння є

$$|\hat{T}^N - 1| = 0.$$

З нього знаходимо енергетичні рівні електрона. Використаємо теорему Гаусса про корені алгебраїчного рівняння і запишемо таке матричне рівняння:

$$\hat{T}^N - 1 = \prod_{s=0}^{N-1} \left(\hat{T} - e^{2\pi is/N} \right),$$

де величини $e^{2\pi is/N}$ є коренями з одиниці. Нагадаємо, що детермінант добутку матриць дорівнює добуткові детермінантів матриць:

$$|\hat{T}^N - 1| = \prod_{s=0}^{N-1} \left| \hat{T} - e^{2\pi is/N} \right|.$$

Тепер рівняння для визначення рівнів енергії зводиться до такого:

$$\left| \hat{T} - e^{2\pi is/N} \right| = 0.$$

Використовуючи явний вигляд матриці \hat{T} , маємо

$$\begin{vmatrix} \frac{E_0 - E}{A} - e^{2\pi is/N} & -1 \\ 1 & -e^{2\pi is/N} \end{vmatrix} = 0,$$

$$-\left(\frac{E_0 - E}{A} - e^{2\pi is/N} \right) e^{2\pi is/N} + 1 = 0,$$

$$\frac{E_0 - E}{A} - e^{2\pi is/N} = e^{-2\pi is/N}.$$

Отже, дозволені рівні енергії

$$E_s = E_0 - 2A \cos \frac{2\pi s}{N},$$

$$s = 0, 1, \dots, N - 1.$$

Цікаво порівняти наш результат із формулою для рівнів енергії π -електрона в лінійному незамкненому ланцюжку, яку ми отримали в Прикладі 4 до §13 прямим розрахунком визначника секулярного рівняння:

$$E_s = E_0 - 2A \cos \frac{\pi s}{N + 1},$$

$$s = 1, 2, \dots, N.$$

Цей результат можна одержати й іншим шляхом. Справді, у випадку періодичної структури рівняння для коефіцієнтів C_n

$$(E_0 - E)C_n - AC_{n+1} - AC_{n-1} = 0$$

можна задовольнити підстановкою

$$C_n \sim e^{i\alpha n}, \quad n = 1, 2, \dots$$

і в результаті отримати

$$(E_0 - E) - Ae^{i\alpha} - Ae^{-i\alpha} = 0,$$

звідки

$$E = E_0 - 2A \cos \alpha.$$

Кут α визначаємо з граничних умов

$$C_0 = 0,$$

$$C_{N+1} = 0,$$

які не допускають можливості перебування електрона поза межами ланцюжка. Ці умови задовольняються, якщо взяти лінійну комбінацію розв'язків із додатною та від'ємною фазами, $C_n \sim \sin \alpha n$. Перша умова задовольняється тривіально, а друга — дає $\alpha(N+1) = \pi s$, $s = 1, 2, \dots, N$, що й приводить нас до вписаного вище результату.

Розв'язки для замкненого й незамкненого ланцюжків є суттєво різними. Для замкненого ланцюжка маємо лише парні гармоніки ($0, 2\pi/N, 4\pi/N, \dots$), а для незамкненого — повний ряд гармонік ($\pi/(N+1), 2\pi/(N+1), 3\pi/(N+1), \dots$). Ми вже зупинялись у §5 на обговоренні граничних умов, що накладаються на хвильові функції. Тут для наочної ілюстрації різниці цих розв'язків можна провести аналогію з дерев'яними музичними інструментами: ми легко розрізняємо звучання флейти і кларнета. Флейта — це циліндрична труба, яка “поводить себе” (внаслідок великого отвору поблизу закритого кінця) як відкрита з обох кінців і має як парні, так і непарні гармоніки. Між іншим, на якість звуку флейти впливає й резонанс порожнини рота виконавця. Кларнет — також

циліндрична труба, але з одним закритим кінцем, і його звук має лише непарні гармоніки. Відсутність парних гармонік надає звучанню кларнета своєрідної “мелодійності”. Правда, пропуски парних гармонік збільшують інтервал між модами коливань, тому для кларнета властиві труднощі в техніці виконання. Ці труднощі не виникають в інструментів групи гобоя (гобой, англійський ріжок, фагот, контрафагот), які є конічними трубами, а отже, з повним рядом гармонік, як циліндрична труба, що відкрита з обох кінців.

Для прикладу розглянемо молекулу бензолу. Випишемо енергетичні рівні замкненого ланцюжка для $N = 6$ і зобразимо їх на рис. 48.

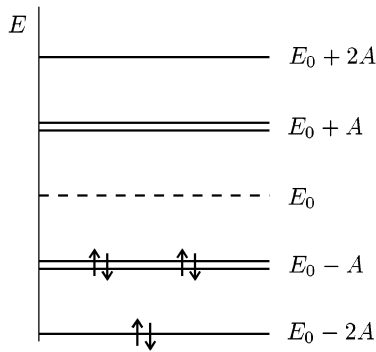


Рис. 48. Енергетичні рівні бензольного кільця.

Підрахуємо повну енергію основного стану, пам’ятаючи, що на кожному рівні можуть знаходитись два електрони з протилежно напрямленими спінами, а також урахувуючи, що другий рівень є двократно виродженим:

$$E = 2(E_0 - 2A) + 4(E_0 - A) = 6E_0 - 8A.$$

У розрахунку на один електрон ця енергія

$$\frac{E}{N} = E_0 - \frac{4}{3}A$$

і вона є найнижчою для можливих кільцевих молекул. До речі, вона менша, ніж у випадку, коли молекула бензолу розглядається як система з трьома незалежними подвійними зв'язками, енергія якої $E/N = E_0 - A$. Тобто, якщо електронам дозволити “бігати” по всьому кільцю, то молекула стає стабільнішою. Отже, молекула бензолу є найстійкішою. У цьому неважко перекоонатись, якщо підрахувати повну енергію в загальному випадку для N електронів:

$$E = \sum [E_0 - 2A \cos(2\pi s/N)],$$

причому підсумовувати необхідно з урахуванням того, що на кожному рівні є два електрони, а частина рівнів — вироджені. Залишаємо читачеві цей простий, але цікавий розрахунок. Наведемо результат:

$$E = \begin{cases} NE_0 - 2A \cos^2 \frac{\pi}{2N} / \sin \frac{\pi}{2N}, & N - \text{непарне,} \\ NE_0 - 4A / \sin \frac{\pi}{N}, & N/2 - \text{непарне,} \\ NE_0 - 4A / \operatorname{tg} \frac{\pi}{N}, & N/2 - \text{парне.} \end{cases}$$

Число N у нашому випадку, зрозуміло, є парним. Величина

$$\varepsilon = \frac{E - NE_0}{4AN}$$

як функція числа N зображена на рис. 49. Вона досягає мінімуму $\varepsilon = -1/3$ саме при $N = 6$. У границі $N \rightarrow \infty$ маємо $\varepsilon = -1/\pi$.

Таким чином, серед можливих кільцевих молекул у природі реалізується молекула бензолу. Цікаво, що серед віртуальних молекул найстійкіші ті молекули, для яких $N/2$ є непарним, $N = 10, 14, \dots$

Модель, яку ми розглянули, прямо стосується, як уже зазначалось, розрахунку електронного спектра кристала (наближення сильного зв'язку). Позначимо віддаль між вузлами ланцюжка, у яких знаходяться йони, через a ; довжина ланцюжка $L = Na$. Будемо вважати, що кількість вузлів є великою, $N \rightarrow \infty$. Уведемо хвильовий вектор k :

$$k = \frac{2\pi s}{L},$$

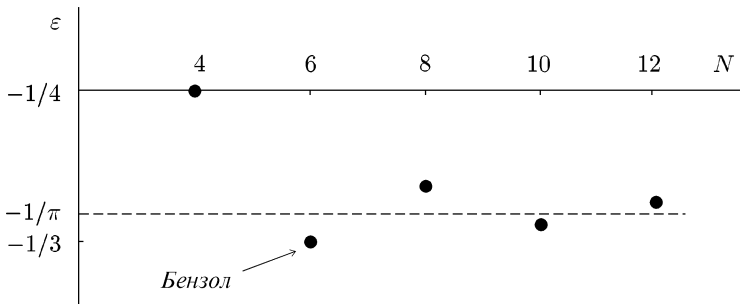


Рис. 49. Залежність енергії замкненого ланцюжка від кількості вузлів у розрахунку на один атом.

$$\frac{2\pi s}{N} = \frac{2\pi s}{L} a = ka.$$

Тепер рівні енергії

$$E = E_0 - 2A \cos ka$$

є квазінеперервними ($\Delta k = 2\pi/L \rightarrow 0$) і утворюють зону шириною $4A$. При малих значеннях хвильового вектора

$$E = E_0 - 2A \left[1 - \frac{1}{2}(ka)^2 + \dots \right]$$

ї енергія електрона як функція хвильового вектора k має вільно-частинковий вигляд:

$$E = E_0 - 2A + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

де $m^* = \hbar^2/2Aa^2$ — ефективна маса електрона, а величина $(E_0 - 2A)$ визначає положення дна енергетичної зони.

§ 53. Варіаційний принцип

Розглянемо ще один підхід наближеного розв'язку рівняння Шредингера, який ґрунтується на принципі мінімальності енергії і називається варіаційним методом. Цей метод працює і при

розв'язуванні задач, для яких стандартна теорія збурень не застосовна. Деякою мірою успіх варіаційного підходу залежить від інтуїції та досвіду. Ми вже мали з ним справу раніше в декількох задачах.

Розглянемо квантовомеханічну систему, що характеризується гамільтоніаном \hat{H} . Виберемо деяку підгоду функцію, $\psi = \psi(q)$, таку, щоб

$$\int |\psi|^2 dq = 1,$$

і підрахуємо з нею середнє значення \hat{H} :

$$\langle \hat{H} \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi dq.$$

Цю функцію називають пробною. Будемо вимагати, щоб малі зміни ψ не змінювали середнього $\langle \hat{H} \rangle$. Тобто при заміні ψ на $\psi + \delta\psi$ варіація

$$\delta \langle \hat{H} \rangle = 0.$$

Ми сформулювали варіаційну задачу для функціонала $\langle \hat{H} \rangle$ з додатковою умовою нормування на хвильову функцію. Цю додаткову умову можна зняти, як відомо, уведенням множників Лагранжа. Підрахуємо варіацію $\langle \hat{H} \rangle$:

$$\delta \langle \hat{H} \rangle = \int \delta\psi^* \hat{H} \psi dq + \int \psi^* \hat{H} \delta\psi dq.$$

Віднімемо від неї варіацію умови нормування,

$$\delta \int \psi^* \psi dq = \int \delta\psi^* \psi dq + \int \psi^* \delta\psi dq,$$

помноживши її на множник Лагранжа E , і отримаємо рівняння на безумовний екстремум:

$$\int \delta\psi^* \hat{H} \psi dq - E \int \delta\psi^* \psi dq + \int \psi^* \hat{H} \delta\psi dq - E \int \psi^* \delta\psi dq = 0.$$

Уважаючи $\delta\psi$ і $\delta\psi^*$ незалежними, знаходимо дві умови на мінімум середнього значення гамільтоніана:

$$\int \delta\psi^* (\hat{H}\psi - E\psi) dq = 0,$$

$$\int \delta\psi(\hat{H}\psi^* - E\psi^*) dq = 0.$$

Другу умову отримуємо при попередньому “перекиданні” звичайним чином дії оператора \hat{H} з $\delta\psi$ на ψ^* . Зважаючи на довільність варіації $\delta\psi^*$, з першої умови одержимо стаціонарне рівняння Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi.$$

З другої умови виходить спряжене до нього рівняння, яке не виписуємо. Таким чином, варіаційний принцип твердить, що найбільш підхожою хвильовою функцією, яка приносить мінімум середнього значення гамільтоніана, є та, що задовольняє рівняння Шредингера. Ми отримали важливий і цікавий результат, однак він не дає рецепта для розв’язку задачі в конкретних випадках. Перед тим як перейти до формулювання такого рецепта, отримаємо ще один важливий результат.

Нехай величина ψ є пробною хвильовою функцією для основного стану системи, а φ_n — власними функціями \hat{H} :

$$\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n.$$

Розкладемо пробну функцію в ряд

$$\psi = \sum C_n\varphi_n$$

і обчислимо середнє значення гамільтоніана, тобто наближене значення енергії основного стану:

$$\begin{aligned} E &= \langle \hat{H} \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi dq = \sum_n \sum_{n'} C_n C_{n'}^* \int \varphi_n^* \hat{H} \varphi_n dq \\ &= \sum_n \sum_{n'} C_n C_{n'}^* E_n \delta_{nn'} = \sum_n |C_n|^2 E_n. \end{aligned}$$

Далі робимо прості перетворення, пам’ятаючи, що $\sum_n |C_n|^2 = 1$:

$$\begin{aligned} E &= \sum_n E_n |C_n|^2 = \sum_n (E_n - E_0 + E_0) |C_n|^2 \\ &= \sum_n (E_n - E_0) |C_n|^2 + E_0 \sum_n |C_n|^2 = E_0 + \sum_n (E_n - E_0) |C_n|^2, \end{aligned}$$

де E_0 — точне значення енергії основного стану системи. При будь-якому n , за означенням основного стану, $E_n \geq E_0$ і отже, другий доданок у рівнянні є додатним, тому отримуємо:

$$E \geq E_0.$$

Нерівність говорить, що, яку б ми не взяли пробну функцію, завжди отримується значення енергії основного стану вище, ніж справжнє.

Нехай ми підбрали деяку нормовану пробну ψ -функцію, яка залежить від змінної q і, крім того, містить у собі вільні параметри a_1, a_2, \dots :

$$\psi = \psi(q; a_1, a_2, \dots),$$

$$\int |\psi(q; a_1, a_2, \dots)|^2 dq = 1.$$

Підрахуємо з її допомогою енергію

$$E(a_1, a_2, \dots) = \langle \hat{H} \rangle = \int \psi^*(q; a_1, a_2, \dots) \hat{H} \psi(q; a_1, a_2, \dots) dq.$$

Вона залежить від величин a_1, a_2, \dots , які ми маємо змогу підібрати з умови мінімальності енергії:

$$\frac{dE}{da_1} = 0, \quad \frac{dE}{da_2} = 0, \dots$$

Із цих рівнянь знаходимо значення $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \dots$, які приносять мінімум енергії

$$E = E(\bar{a}_1, \bar{a}_2, \dots).$$

У результаті отримуємо верхню межу енергії основного стану. Ми очікуємо, що вона буде близькою до точного значення, якщо пробна функція подібна до справжньої. Успіх тут залежить від інтуїції та навичок.

Перейдемо до визначення збуджених станів. Знову підберемо деяку пробну функцію

$$\psi_1 = \psi_1(q; b_1, b_2, \dots)$$

з іншим набором вільних параметрів і також нормовану

$$\int |\psi_1(q; b_1, b_2, \dots)|^2 dq = 1.$$

Накладаємо, крім цього, ще додаткову умову ортогональності функції ψ_1 до вже знайденої функції основного стану ψ :

$$\int \psi_1^*(q; b_1, b_2, \dots) \psi(q; a_1, a_2, \dots) dq = 0.$$

Знову підраховуємо середнє значення

$$E_1 = E_1(b_1, b_2, \dots) = \int \psi_1^*(q; b_1, b_2, \dots) \hat{H} \psi_1(q; b_1, b_2, \dots) dq$$

і просимо виконати умови екстремуму, які фіксують нам вільні параметри й енергію E_1 :

$$\frac{dE_1}{db_1} = 0, \quad \frac{dE_1}{db_2} = 0, \quad \dots$$

Зрозуміло, що додаткова умова приводить до зсуву E_1 уверх щодо енергії основного стану. Цю процедуру можна продовжити і знайти, в принципі, усі хвильові функції та відповідні значення енергії.

Варіаційний підхід є потужним непертурбаційним⁶ методом розв'язку багатьох задач квантової механіки. Ґрунтується він на інтуїтивному усвідомленні того, що принцип мінімальності тісно пов'язаний з існуванням певної симетрії в задачі. Саме вона і вловлюється при “вгадуванні” пробної функції.

Приклад 1. Ангармонічний осцилятор. Задано гамільтоніан

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

Знайти енергію основного стану.

Бачимо, що в задачі є симетрія: заміна x на $(-x)$ не змінює гамільтоніана. Тому пробну функцію основного стану вибираємо парною. Крім того, вона не має вузлів і повинна бути гладкою, щоб не “набігло” велике значення кінетичної енергії від другої похідної. Отже, нехай пробна функція основного стану

$$\psi = C e^{-a_1 x^2 - a_2 x^4 - a_3 x^6 + \dots},$$

⁶Від англ. perturbation — збурення.

причому

$$\int |\psi|^2 dx = 1.$$

Для простоти обірвемо ряд на квадратичному члені, і нехай $a_1 = m\omega/2\hbar$, ω — вільний параметр. З урахуванням умови нормування,

$$\psi = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar}$$

— маємо хвильову функцію основного стану гармонічного осцилятора з частотою ω . Середнє значення енергії

$$E = \left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \right\rangle + \alpha \langle x^4 \rangle$$

легко розрахувати:

$$\begin{aligned} \langle p^2/2m \rangle &= \frac{\hbar\omega}{4}, \\ \langle \alpha x^4 \rangle &= 3\alpha \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2. \end{aligned}$$

Отже,

$$E = E(\omega) = \frac{\hbar\omega}{4} + 3\alpha \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2.$$

Вільний параметр ω знаходимо з умови

$$\frac{dE}{d\omega} = 0,$$

яка дає

$$\frac{\hbar}{4} - \frac{3}{4}\alpha \frac{\hbar^2}{m^2} \frac{2}{\omega^3} = 0,$$

тобто

$$\omega = \left(6\alpha \frac{\hbar}{m^2} \right)^{1/3}.$$

Тепер обчислюємо величину

$$E = \frac{3}{8} \left(6\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3},$$

яка дає верхню межу для значення енергії основного стану E_0 . Цікаво порівняти цей результат із результатом теорії збурень,

$$E = \frac{1}{2} \left(3\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3},$$

а також із нерівністю, яку ми отримали в §7 (приклад 2), застосовуючи принцип невизначеностей Гайзенберга:

$$E_0 \geq \frac{3}{8} \left(2\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3}.$$

Отже, точне значення енергії основного стану ангармонічного осцилятора “ x^4 ” знаходиться в таких межах:

$$\frac{3}{8} \left(2\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} \leq E_0 \leq \frac{3}{8} \left(6\alpha \frac{\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3}.$$

Приклад 2. Основний стан N -вимірної ангармонічної осцилятора x^4 .
Гамільтоніан

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

де α — константа зв'язку, а N -вимірні вектори $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_N)$, $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla = -i\hbar (\partial/\partial x_1, \dots, \partial/\partial x_N)$.

Виберімо пробну хвильову функцію основного стану з двома варіаційними параметрами a та k :

$$\psi(x) = C e^{-ax^k}, \quad x = |\mathbf{x}|.$$

З умови нормування

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_N \psi^2(x) = 1$$

знаходимо сталу C . Оскільки функція залежить від x , перейдімо до N -вимірних полярних координат і, проінтегрувавши за кутами, запишемо цю умову так:

$$\int_0^{\infty} \psi^2(x) dV_N = 1,$$

де об'єм N -вимірної кулі $V_N = C_N x^N$, $dV_N = N C_N x^{N-1} dx$, $C_N = \pi^{N/2} / \Gamma(1 + N/2)$, $\Gamma(x)$ — гамма-функція⁷ (див. §44). Інтегруючи, зна-

⁷Сталу C_N легко знайдемо, якщо інтеграл

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_N e^{-x^2}$$

розрахувати двома способами. З одного боку,

$$I = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 e^{-x_1^2} \right)^N = (\sqrt{\pi})^N,$$

а з іншого —

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\infty} e^{-x^2} N C_N x^{N-1} dx = \left\{ \text{заміна } x^2 = y \right\} = \frac{N C_N}{2} \int_0^{\infty} e^{-y} y^{\frac{N}{2}-1} dy \\ &= \frac{N C_N}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) = C_N \Gamma\left(1 + \frac{N}{2}\right). \end{aligned}$$

Порівнюючи ці два вирази, одержуємо $C_N = \pi^{N/2} / \Gamma(1 + N/2)$, і зокрема об'єми $V_1 = 2x$, $V_2 = \pi x^2$, $V_3 = 4\pi x^3/3$.

ходимо

$$C = \frac{1}{\sqrt{C_N(2a)^{-N/k}\Gamma(1+N/k)}}.$$

Для середнього значення енергії $E = \langle \hat{H} \rangle$ після нескладних перетворень отримаємо

$$E = \frac{N}{\Gamma(1+\frac{N}{k})} \frac{\hbar^2 k}{8m} (2a)^{2/k} \Gamma\left(2 + \frac{N-2}{k}\right) + \frac{\alpha \Gamma\left(\frac{4+N}{k}\right)}{k \Gamma\left(1 + \frac{N}{k}\right)} (2a)^{-4/k}.$$

З умови мінімуму $dE/da = 0$ маємо

$$a = \frac{1}{2} \left\{ \frac{16m\alpha}{\hbar^2} \frac{\Gamma\left(\frac{4+N}{k}\right)}{Nk^2 \Gamma\left(2 + \frac{N-2}{k}\right)} \right\}^{k/6}.$$

Тепер енергія на один ступінь вільності

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{8} \left(\frac{2\alpha \hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} E^*,$$

де

$$E^* = \left(\frac{k}{N} \right)^{1/3} \frac{\Gamma^{1/3}\left(\frac{4+N}{k}\right) \Gamma^{2/3}\left(2 + \frac{N-2}{k}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{N}{k}\right)}.$$

Якщо зафіксувати параметр $k = 2$, то ми отримаємо результат, знайдений у §46. Результати комп'ютерної мінімізації за параметром k подано в таблиці.

N	k	E^*
1	2.36692	1.41666
2	2.38570	1.24213
3	2.39768	1.17175
4	2.40593	1.13328
5	2.41196	1.10894
6	2.41653	1.09215
7	2.42012	1.07984
8	2.42302	1.07045
9	2.42539	1.06303
10	2.42738	1.05703
∞	2.44949	1.00000

Як бачимо, $\lim_{N \rightarrow \infty} E/N = 3(2\alpha\hbar^4/m^2)^{1/3}/8$, причому цікаво, що ця границя не залежить від k . Це легко довести також “руками”. Якщо у вираз для E^* підставити асимптотичні формули для Γ -функцій,

$$\Gamma(aN + b) \sim \sqrt{2\pi} e^{-aN} (aN)^{aN+b-1/2}, \quad N \rightarrow \infty, \quad a > 0,$$

то обчисленнями “в один рядок” знаходимо $E^* = 1$ при $N \rightarrow \infty$.

Приклад 3. Основний стан чорної діри.

Оператор Гамільтона чорної діри (див. Приклад 2 до §9)

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2} + \alpha x^\mu, \quad x > 0,$$

де $\alpha = \frac{1}{2}(3/2)^{2/3}$, $\mu = 2/3$. Обчислити найнижче власне значення \hat{H} (маси чорної діри), використовуючи варіаційний принцип.

Пробну функцію основного стану $\psi(x)$ з урахуванням того, що $\psi(0) = 0$, задаємо в такому вигляді:

$$\psi(x) = C x^{k'} e^{-ax^k},$$

де a , k , k' — варіаційні параметри, C — стала нормування. Виконуючи елементарні розрахунки, знаходимо середнє значення $E = \langle \hat{H} \rangle$:

$$E = \frac{1}{8}(2a)^{2/k} \left[k^2 + 2k'k - k - \frac{k'(k'-1)}{\frac{2k'}{k} - \frac{1}{k}} \right] \frac{\Gamma\left(\frac{2k'}{k} - \frac{1}{k} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{2k'}{k} + \frac{1}{k}\right)} + \alpha(2a)^{-\mu/k} \frac{\Gamma\left(\frac{\mu+2k'+1}{k}\right)}{\Gamma\left(\frac{2k'}{k} + \frac{1}{k}\right)}.$$

Умова мінімуму за величиною a дає:

$$2a = \left\{ 4\mu\alpha \frac{\Gamma\left(\frac{\mu+2k'+1}{k}\right)}{\Gamma\left(\frac{2k'}{k} - \frac{1}{k} + 1\right)} \frac{1}{\left[k^2 + 2k'k - k - \frac{k'(k'-1)}{\frac{2k'}{k} - \frac{1}{k}} \right]} \right\}^{\frac{k}{2+\mu}}.$$

Підставляючи цей вираз у попередню формулу, знаходимо

$$E = \frac{1}{8}(4\mu\alpha)^{\frac{2}{2+\mu}} \left(1 + \frac{2}{\mu}\right) \left[k^2 + 2k'k - k - \frac{k'(k'-1)}{\frac{2k'}{k} - \frac{1}{k}} \right]^{\frac{\mu}{2+\mu}} \times \frac{\Gamma^{2/(2+\mu)}\left(\frac{\mu+2k'+1}{k}\right) \Gamma^{\mu/(2+\mu)}\left(\frac{2k'}{k} - \frac{1}{k} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{2k'}{k} + \frac{1}{k}\right)}.$$

Для нашого випадку комп'ютерний розрахунок мінімуму цієї величини як функції параметрів k та k' дає: $E = 1.148991$ при $k = 2.001041$, $k' = 0.660304$; величина $a = 0.1899897$. Як бачимо, цей результат дає значення, близьке до квазікласичного $E = \sqrt{3/2} = 1.224745$ (див. Приклад 2 до §30).

Приклад 4. Знайти вираз для середнього значення повної енергії E через середні значення оператора збурення \hat{V} . Скористаймося теоремою про те, що середнє значення похідної ермітового оператора за деяким параметром λ дорівнює похідній від середнього значення цього оператора за λ (див. Приклад до §18):

$$\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right\rangle = \frac{\partial E}{\partial \lambda},$$

$$E = \langle \hat{H} \rangle.$$

Якщо в ролі λ обрати параметр вмикання взаємодії в гамільтоніані $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$, то отримаємо, що

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \hat{V} \rangle.$$

Інтегруючи, маємо шуканий вираз

$$E = E^{(0)} + \int_0^1 \langle \hat{V} \rangle d\lambda.$$

Наприклад, для основного стану атома водню візьмімо за оператор збурення потенціальну енергію електрона $\hat{V} = -e^2/r$. Уводимо параметр λ заміною e^2 на λe^2 . Середнє

$$\langle \lambda \hat{V} \rangle = -\lambda e^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{\lambda e^2}{a}, \quad a = \frac{\hbar^2}{m e^2 \lambda}.$$

Отже, $\langle \hat{V} \rangle = -\lambda m e^4 / \hbar^2$, а енергія

$$E = - \int_0^1 \lambda \frac{m e^4}{\hbar^2} d\lambda = -\frac{m e^4}{2 \hbar^2}.$$

Приклад 5. Записати середнє значення повної енергії E через оператор збурення \hat{V} .

Помножмо рівняння Шредингера

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E \psi$$

зліва на будь-яку функцію φ , не ортогональну до ψ , і проінтегруймо за змінними q :

$$\int \varphi (\hat{H}_0 + \hat{V}) \psi dq = E \int \varphi \psi dq.$$

Користуючись самоспряженістю операторів \hat{H}_0 та \hat{V} , “перекидаємо” їхню дію на φ :

$$\int \psi (\hat{H}_0 + \hat{V})^* \varphi dq = E \int \varphi \psi dq.$$

Підберімо тепер функцію φ такою, щоб

$$\hat{H}_0\varphi = 0,$$

і отримуємо цікавий результат:

$$E = \int \psi \hat{V}^* \varphi dq \Big/ \int \varphi \psi dq.$$

Зокрема для основного стану атома водню, якщо взяти $\hat{H}_0 = \hat{\mathbf{p}}^2/2m$, а $\hat{V} = -e^2/r$, то функція $\varphi = 1$ і енергія

$$\begin{aligned} E &= - \int \frac{e^2}{r} e^{-r/a_B} d\mathbf{r} \Big/ \int e^{-r/a_B} d\mathbf{r} \\ &= \left\{ \text{заміна } x = r/a_B \right\} \\ &= - \frac{e^2}{a_B} \int_0^\infty e^{-x} x dx \Big/ \int_0^\infty e^{-x} x^2 dx = - \frac{e^2}{2a_B}, \end{aligned}$$

як і повинно бути.

Аналогічно для осцилятора, коли $\hat{V} = m\omega^2 x^2/2$:

$$\begin{aligned} E &= \frac{m\omega^2}{2} \int_{-\infty}^\infty e^{-\xi^2/2} x^2 dx \Big/ \int_{-\infty}^\infty e^{-\xi^2/2} dx = \frac{\hbar\omega}{2}, \\ \xi &= x \Big/ \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \end{aligned}$$

Простим підбором функції φ знаходимо й енергію збуджених станів. Виявляється, що знайдений тут шляхом застосування нескладних трюків вираз для повної енергії E через оператор збурення \hat{V} дає змогу отримати чимало нетривіальних результатів у теорії багаточастинкових систем.

§ 54. Непертурбаційний розрахунок енергетичного спектра ангармонічного осцилятора

Гармонічний осцилятор описує малі коливання, тобто амплітуда яких є достатньо малою, а рівняння руху для них є лінійними, — саме тому такі коливання і називають лінійними. Задача про нелінійні або ангармонічні коливання має багато важливих прикладних застосувань, особливо коли мова йде про сильну нелінійність і звичайна теорія збурень не працює. У зв'язку з цим

виникає проблема опису ангармонічного осцилятора непертурбаційними методами, тобто без застосування теорії збурень.

Отже, обчислимо енергетичні рівні системи з гамільтоніаном

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

$\alpha \geq 0$, використовуючи хвильові функції гармонічного осцилятора з варіаційною частотою ω' як пробні функції.

Почнемо з одновимірного випадку. Енергія n -го рівня

$$E_n = \langle n | \hat{H} | n \rangle = \frac{1}{2m} \langle n | \hat{p}^2 | n \rangle + \frac{m\omega^2}{2} \langle n | \hat{x}^2 | n \rangle + \alpha \langle n | \hat{x}^4 | n \rangle.$$

Потрібні середні беремо з §22 та з Прикладу 1 до §45:

$$\langle n | \hat{p}^2 | n \rangle = \frac{m\hbar\omega'}{2} (2n + 1),$$

$$\langle n | \hat{x}^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega'} (2n + 1),$$

$$\langle n | \hat{x}^4 | n \rangle = 3 \left(\frac{\hbar}{2m\omega'} \right)^2 (2n^2 + 2n + 1).$$

Отже енергія, як функція частоти ω' :

$$E_n(\omega') = \frac{\hbar\omega}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \left[\frac{\omega'}{\omega} + \frac{\omega}{\omega'} + \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\omega}{\omega'} \right)^2 \right],$$

де параметр

$$\lambda = 6 \frac{\alpha}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \frac{n^2 + n + 1/2}{n + 1/2}.$$

З умови мінімуму $E_n(\omega')$ знаходимо рівняння на невідому частоту ω' :

$$\left(\frac{\omega'}{\omega} \right)^3 - \left(\frac{\omega'}{\omega} \right) - \lambda = 0.$$

Розв'язок цього кубічного рівняння знаходимо за шкільними формулами, і в результаті енергія

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) E^*,$$

$$E^* = \frac{3\omega'/\omega + \omega/\omega'}{4},$$

$$\frac{\omega'}{\omega} = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{3}} \cos \left[\frac{1}{3} \arccos \left(\frac{3\sqrt{3}}{2} \lambda \right) \right], & \lambda \leq \frac{2}{3\sqrt{3}}, \\ \left(\frac{\lambda}{2} + \sqrt{\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 - \frac{1}{27}} \right)^{1/3} + \left(\frac{\lambda}{2} - \sqrt{\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 - \frac{1}{27}} \right)^{1/3}, & \lambda \geq \frac{2}{3\sqrt{3}}. \end{cases}$$

За своїм фізичним змістом відношення частот ω'/ω є дійсною і додатною величиною. Тому для $\lambda > 2/3\sqrt{3}$ беремо один дійсний розв'язок, а два комплексні відкидаємо; для $\lambda \leq 2/3\sqrt{3}$ з трьох дійсних коренів рівняння один є додатним, а інші два — від'ємні, яких не беремо до уваги.

Дослідимо граничні випадки. Коли $\lambda = 0$, $\omega'/\omega = 1$, $E^* = 1$, отримуємо рівні енергії гармонічного осцилятора. Якщо $\lambda \ll 1$, то

$$\arccos \left(\frac{3\sqrt{3}}{2} \lambda \right) = \frac{\pi}{2} - \frac{3\sqrt{3}}{2} \lambda + \dots,$$

величина

$$\frac{\omega'}{\omega} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cos \left(\frac{\pi}{6} - \frac{\sqrt{3}}{2} \lambda + \dots \right) = 1 + \frac{\lambda}{2} + \dots,$$

а

$$E^* = 1 + \lambda/4 + \dots$$

і в результаті енергія

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + 6\alpha \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

збігається з виразом, який дає звичайна теорія збурень (див. приклад 1 до §45). Коли $\lambda \gg 1$, то $\omega'/\omega = \lambda^{1/3}$, $E^* = 3\lambda^{1/3}/4$ і ми приходимо до результату варіаційної задачі для осцилятора “ x^4 ” з §46.

При великих значеннях квантового числа n

$$E_n = \frac{3}{4} 3^{1/3} \left(\frac{2\alpha\hbar^4}{m^2} \right)^{1/3} n^{4/3}, \quad n \gg 1.$$

Таку ж залежність дає і квазікласичне наближення (див. Приклад 2 до §30), але з іншим числовим коефіцієнтом: замість $3^{4/3}/4 = 1.081687$ маємо $[3\sqrt{\pi}\Gamma(3/4)/\Gamma(1/4)]^{4/3}/2 = 1.092535$. Зауважимо, що оскільки частота ω' залежить від квантового числа n , то наші варіаційні хвильові функції для різних n не є ортогональними між собою. Тому й не дивно, що знайдені рівні енергії E_n є нижчими, ніж точні значення, які дає квазікласичне наближення для $n \gg 1$.

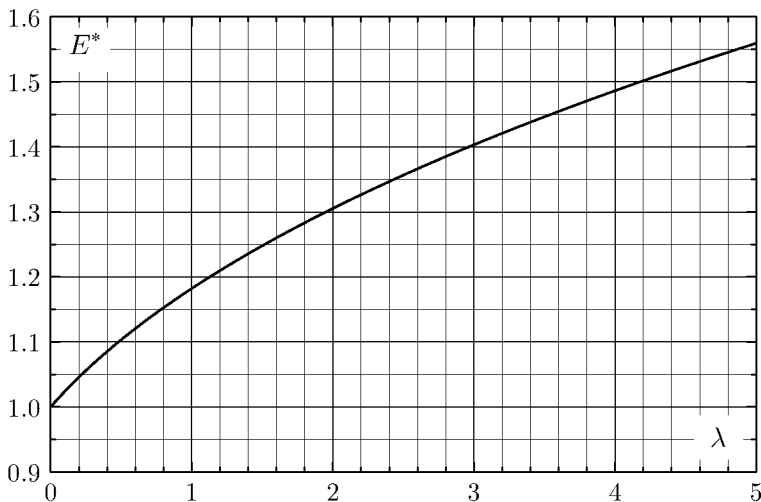


Рис. 50. Залежність енергії E^* від параметра ангармонізму λ .

Величина E^* , тобто відношення E_n до енергії гармонічного осцилятора, є універсальною функцією параметра λ і повністю визначає енергетичний спектр ангармонічного осцилятора: фіксуючи параметр ангармонізму $\lambda_0 = 6\alpha\hbar/m^2\omega^3$ при заданому значенні квантового числа n , обчислюємо величину λ і ω'/ω , після чого знаходимо E^* та E_n . Графік залежності E^* від параметра λ подано на рис. 50.

Функція E^* визначає спектр енергій і для N -вимірного ангармонічного осцилятора. Покажемо це. Для просторового осцилятора (див. §40) усереднення знерозміреного оператора енергії

радіального руху дає

$$\frac{2E}{\hbar\omega} = \overline{\left(-\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \rho^2 + \frac{2\alpha}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2 \rho^4\right)},$$

$\rho = r\sqrt{m\omega/\hbar}$, r — радіальна координата. Оскільки усереднення, яке ми позначили рискою, проводимо за хвильовими функціями гармонічного осцилятора з невідомою частотою ω' , то природно перейти до нової змінної $\rho' = r\sqrt{m\omega'/\hbar} = \rho\sqrt{\omega'/\omega}$:

$$\begin{aligned} \frac{2E}{\hbar\omega} &= \frac{\omega'}{\omega} \overline{\left(-\frac{d^2}{d\rho'^2} + \frac{l(l+1)}{\rho'^2}\right)} + \frac{\omega}{\omega'} \overline{\rho'^2} \\ &+ \left(\frac{\omega}{\omega'}\right)^2 \frac{2\alpha}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2 \overline{\rho'^4}, \end{aligned}$$

штрих з нової змінної опускаємо. Оскільки, як ми знаємо, для просторового гармонічного осцилятора середнє

$$\overline{\left(-\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \rho^2\right)} = 2\left(2n + l + \frac{3}{2}\right),$$

$n = 0, 1, 2, \dots$ — радіальне квантове число, то попереднє рівняння стає таким:

$$\begin{aligned} \frac{2E}{\hbar\omega} &= \frac{\omega'}{\omega} \left[2\left(2n + l + \frac{3}{2}\right) - \overline{\rho^2}\right] + \frac{\omega}{\omega'} \overline{\rho^2} \\ &+ \left(\frac{\omega}{\omega'}\right)^2 \frac{2\alpha}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2 \overline{\rho^4}. \end{aligned}$$

Потрібні середні $\overline{\rho^2}$, $\overline{\rho^4}$ легко розраховуємо, використовуючи радіальні функції просторового гармонічного осцилятора $R_{n,l}(r) = C_n \rho^l e^{-\rho^2/2} \bar{L}_n^{l+1/2}(\rho^2)$, $C_n = (-)^n (m\omega'/\hbar)^{3/4} \sqrt{2n!/\Gamma(n+l+3/2)}$ і рекурентне співвідношення для узагальнених поліномів Лагерра:

$$\begin{aligned} \rho^2 \bar{L}_n^\nu(\rho^2) &= (2n + \nu + 1) \bar{L}_n^\nu(\rho^2) - (n + 1) \bar{L}_{n+1}^\nu(\rho^2) \\ &- (n + \nu) \bar{L}_{n-1}^\nu(\rho^2), \end{aligned}$$

$\nu = l + 1/2$. Помножимо це рівняння на $\bar{L}_n^\nu(\rho^2)$ з ваговим множником $C_n^2 \rho^{2l} e^{-\rho^2}$ і проінтегруємо за r . У результаті з лівого боку маємо, за означенням, $\bar{\rho}^2$, а з правого, враховуючи ортонормованість хвильових функцій, залишається лише внесок від першого доданка:

$$\bar{\rho}^2 = \left(2n + l + \frac{3}{2} \right).$$

Підносимо тепер обидві частини рекурентного співвідношення до квадрата, множимо на той самий ваговий множник й інтегруємо. Зліва матимемо, за означенням, $\bar{\rho}^4$, а з правого боку, внаслідок ортогональності хвильових функцій, усі перехресні доданки зникають, і з урахуванням сталих нормування отримуємо:

$$\begin{aligned} \bar{\rho}^4 &= (2n + \nu + 1)^2 + (n + 1)^2 (C_n / C_{n+1})^2 \\ &+ (n + \nu)^2 (C_n / C_{n-1})^2, \end{aligned}$$

або, підставляючи сюди величини C_n , дістаємо

$$\bar{\rho}^4 = (2n + \nu + 1)^2 + (n + 1)(n + \nu + 1) + (n + \nu)n.$$

Тепер бачимо, що вираз для енергії, віднесеної до енергії гармонічного осцилятора $\hbar\omega(2n + l + 3/2)$, формально збігається з величиною E^* для одновимірного осцилятора з тим самим кубічним рівнянням на ω'/ω , але з іншим параметром

$$\lambda = \frac{4\alpha}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \bar{\rho}^4 / \bar{\rho}^2.$$

Перехід до простору довільної вимірності N здійснюємо із “закритими очима” простою заміною (див. §44) l на $l + (N - 3)/2$, і остаточно рівні енергії N -вимірного ангармонічного осцилятора

$$E_{n,l} = \hbar\omega \left(2n + l + \frac{N}{2} \right) E^*,$$

причому відношення ω'/ω , яке входить до E^* , задається тим же розв'язком кубічного рівняння, у якому тепер

$$\lambda = \frac{4\alpha}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \times \frac{(2n+l+N/2)^2 + (n+1)(n+l+N/2) + n(n+l+N/2-1)}{2n+l+N/2}.$$

Отже, задаючи розмірність простору N , квантові числа (n, l) , знаходимо λ , за яким визначаємо ω'/ω , і нарешті, E^* та $E_{n,l}$.

При $N \rightarrow \infty$ параметр $\lambda = 2\alpha\hbar N/m^2\omega^3$ і енергія $E_{n,l}/N = \hbar\omega E^*/2 = 3\hbar\omega\lambda^{1/3}/8 = 3(2\alpha'\hbar^4/m^2)/8$, $\alpha' = \alpha N$ збігається з точним результатом для цієї межі. Тому робимо висновок про те, що чим більша вимірність системи, тим наші результати ближчі до точних.

Зробимо зауваження щодо розмірності простору $N = 1$. Пам'ятаємо (див. §44), що при переході в N -вимірному радіальному рівнянні до $N = 1$, ми матимемо при $l = 0$ парні функції змінної x , а при $l = 1$ — непарні. Тим самим звідси відтворюємо одновимірні розв'язки для всіх квантових чисел n . Легко бачити, що одновимірне λ при заміні в ньому n на $2n$ збігається, як і повинно бути, з N -вимірним λ при $N = 1$, $l = 0$, а при заміні n на $(2n + 1)$ також збігається з N -вимірним λ , коли $N = 1$, $l = 1$.

Насамкінець підкреслимо, що важливість отриманого результату є в тому, що знайдено достатньо добре наближення для рівнів енергії ангармонічного осцилятора довільної вимірності для довільних значень квантових чисел і без обмежень на параметр ангармонізму.

Читачеві, який “зустріне” задачу, де, крім четверного ангармонізму, наявний і кубічний $\sim \beta x^3$, дамо підказку для її розв'язку. Оскільки положення рівноваги в такій системі зміщується з точки $x = 0$ в деяку точку $x = x_0$, то природно взяти пробну хвильову функцію гармонічного осцилятора залежною від $x' = x - x_0$. Отже, матимемо два варіаційні параметри: частоту ω' і координату x_0 . Енергія дорівнює потенціальній енергії в точці x_0 плюс

вираз, який ми мали вище для одновимірного випадку із заміною частоти ω на $\omega[1 + 6x_0(\beta + 2\alpha x_0)/m\omega^2]^{1/2}$. Мінімізація її за x_0 чисельними методами дає остаточний результат.

§ 55. Теорія збурень, залежних від часу

Ми бачили, що для стаціонарних станів, коли оператор Гамільтона не залежить від часу, вдається знайти часову залежність хвильових функцій у явному вигляді. Якщо гамільтоніан залежить від часу, то знайти точний розв'язок рівняння Шредингера в загальному випадку неможливо. Причому оскільки енергія вже не є інтегралом руху, то змінюється й сама постановка задачі. Мова вже не може йти про обчислення власних значень гамільтоніана. Отже, задача зводиться лише до знаходження хвильових функцій у будь-який момент часу t . Якщо в гамільтоніані \hat{H} досліджуваної системи член $\hat{V} = \hat{V}(t)$, залежний від часу t , є малим у порівнянні з визначальною частиною \hat{H}_0 , то можна побудувати теорію збурень.

Нехай задана система з гамільтоніаном \hat{H}_0 , що не залежить від часу. Розв'язок хвильового рівняння Шредингера нам уже відомий — це стаціонарні стани:

$$\psi_n^{(0)}(q, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \psi_n^{(0)}(q).$$

Рівні енергії $E_n^{(0)}$ та хвильові функції $\psi_n^{(0)}(q)$ визначаємо з рівняння на власні значення та власні функції оператора \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)}(q) = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}(q).$$

Нехай на систему накладається залежне від часу збурення $\hat{V}(t)$, так що повний гамільтоніан

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t).$$

Цим збуренням може бути, наприклад, взаємодія атома з електромагнітним полем. Нашим завданням є знайти розв'язок нестационарного рівняння Шредингера

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

Оскільки система $\psi_n^{(0)}(q, t)$ є повною, то шукану хвильову функцію $\psi(q, t)$ розкладаємо в ряд:

$$\psi(q, t) = \sum_n C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \psi_n^{(0)}(q).$$

Коефіцієнти розкладу очевидно залежать від часу. Для розв'язку задачі потрібно знайти рівняння для них. Цей підхід, що запропонував Дірак, часто називають методом варіацій сталих. Назва походить від відомого методу з теорії диференціальних рівнянь.

Підставимо цей розклад у рівняння Шредингера:

$$\begin{aligned} & \sum_n \left\{ i\hbar \dot{C}_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \psi_n^{(0)}(q) + C_n(t) E_n^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \psi_n^{(0)}(q) \right\} \\ &= \sum_n \left\{ C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \hat{H}_0 \psi_n^{(0)}(q) + C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \hat{V}(t) \psi_n^{(0)}(q) \right\}. \end{aligned}$$

Крапкою над $C_n(t)$ позначена похідна за часом. Як бачимо, другий член у лівій частині рівняння скорочується з першим у правій. Помножимо обидві частини рівняння на $\psi_m^{(0)*}(q)$ і проінтегруємо за q :

$$\sum_n i\hbar \dot{C}_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \delta_{mn} = \sum_n C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} V_{mn}(t),$$

де матричний елемент оператора збурення

$$V_{mn}(t) = \langle m | \hat{V}(t) | n \rangle = \int \psi_m^{(0)*}(q) \hat{V}(t) \psi_n^{(0)}(q) dq.$$

Перепишемо наше рівняння так:

$$i\hbar \dot{C}_m(t) = \sum_n C_n(t) \tilde{V}_{mn}(t),$$

$$\tilde{V}_{mn}(t) = e^{i\omega_{mn} t} V_{mn}(t),$$

де частоти

$$\omega_{mn} = \frac{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar}.$$

Між іншим, величини $\tilde{V}_{mn}(t)$ є нічим іншим, як матричними елементами оператора $\hat{V}(t)$ у зображенні взаємодії, про яке йшла мова в §19:

$$\tilde{V}_{mn}(t) = \langle m | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} | n \rangle.$$

Припустимо, що збурення вмикається в деякий момент часу $t = t_0$ і вимикається в момент $t = t_1$. Спостережувальні величини, зрозуміло, залежатимуть лише від різниці $\tau = t_1 - t_0$. Тобто кінцевий ефект залежатиме від того, як довго діє збурення, а не від того, коли воно вмикається чи вимикається. Очевидно також, що це не матиме місця у випадку, коли гамільтоніан “нульової”, тобто незбуреної, задачі залежить від часу. Тут важливо, у якому стані систему “захопить” збурення. Але нас цей випадок не цікавить, оскільки наш оператор \hat{H}_0 не залежить від часу.

Отже, приймаємо, що

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} \hat{V}(t), & t_0 \leq t \leq t_1, \\ 0, & t < t_0, t > t_1. \end{cases}$$

Таким чином, при $t < t_0$ наша фізична система перебуває в деякому початковому стані

$$\psi(q, t) = \psi_i^{(0)}(q, t),$$

i — номер стану, у якому перебуває система. А при $t > t_1$

$$\psi(q, t) = \psi_f^{(0)}(q, t),$$

індекс f — номер цього стану. Індeksi i та f скорочено позначають сукупність квантових чисел, що характеризують початковий (initial) та кінцевий (final) стани.

Тепер запитаймо: до якого ж кінцевого стану f прийде система під дією збурення $\hat{V}(t)$ за час $\tau = t_1 - t_0$, якщо вона стартувала з початкового стану i ? Знайдемо ймовірність такого переходу. Для цього спочатку потрібно знайти його амплітуду ймовірності, тобто коефіцієнт $C_f(t)$. Запишемо ряд теорії збурень

$$C_n(t) = C_n^{(0)}(t) + C_n^{(1)}(t) + C_n^{(2)}(t) + \dots$$

Ми вже не виписуємо явно біля поправок $C_n^{(\nu)}(t)$ параметр вмикання взаємодії λ , тримаючи його в пам'яті. При відсутності збурення всі поправки, починаючи з першої, дорівнюють нулеві,

$$C_n^{(\nu)}(t) = 0, \quad \nu = 1, 2, \dots,$$

а нульове наближення, як і в стаціонарній теорії збурень,

$$C_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}.$$

Прирівнюючи зліва і справа в рівнянні для $C_n(t)$ множники при однакових степенях параметра λ , отримуємо такий ланцюжок рівнянь:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{C}_m^{(1)}(t) &= \sum_n C_n^{(0)}(t)\tilde{V}_{mn}(t), \\ i\hbar\dot{C}_m^{(2)}(t) &= \sum_n C_n^{(1)}(t)\tilde{V}_{mn}(t), \\ &\dots \end{aligned}$$

З першого рівняння

$$i\hbar\dot{C}_m^{(1)}(t) = \tilde{V}_{mi}(t)$$

маємо

$$C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{V}_{mi}(t') dt'.$$

Ми знайшли розв'язок задачі в першому наближенні, а саме: амплітуда ймовірності того, що за час $\tau = t_1 - t_0$ дії збурення з моменту t_0 до t_1 система перейшла зі стану i в стан f ,

$$C_f^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t_1} \tilde{V}_{fi}(t') dt'.$$

Відповідно ймовірність такого переходу

$$W_{i \rightarrow f} = \left| C_f^{(1)} \right|^2$$

або в явній формі

$$W_{i \rightarrow f} = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t_1} \tilde{V}_{fi}(t') dt' \right|^2.$$

У більшості задач, як правило, користуються саме цією формулою першого наближення.

Перейдемо до обчислення вищих поправок. Маємо:

$$i\hbar\dot{C}_m^{(2)}(t) = \sum_n \tilde{V}_{mn}(t) \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{V}_{ni}(t'') dt''.$$

Отже,

$$C_m^{(2)}(t) = \sum_n \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt' \tilde{V}_{mn}(t') \int_{t_0}^{t'} dt'' \tilde{V}_{ni}(t'').$$

Цей вираз можна записати ще й так:

$$C_m^{(2)}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \langle m | \tilde{V}(t') \tilde{V}(t'') | i \rangle,$$

де оператор збурення у представленні взаємодії

$$\tilde{V}(t') = e^{(i/\hbar)\hat{H}_0 t'} \hat{V}(t') e^{-(i/\hbar)\hat{H}_0 t'}.$$

Бачимо, що друга поправка визначається матричним елементом від добутку двох операторів збурення в різні моменти часу.

Так само легко знайти й наступні поправки. Якщо їх додати, то результат для C_f можна записати знову як матричний елемент від оператора $\hat{S} = \hat{S}(t, t_0)$, що зображується рядом:

$$\begin{aligned} \hat{S}(t_1, t_0) &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t_1} \tilde{V}(t') dt' \\ &+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t_1} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \tilde{V}(t') \tilde{V}(t'') + \dots, \end{aligned}$$

$$C_f = \langle f | \hat{S}(t_1, t_0) | i \rangle.$$

Ця, як її називають, \hat{S} -матриця, або матриця розсіяння, відіграє центральну роль у нерелятивістській та релятивістській теоріях квантових переходів.

Під терміном “квантові переходи” ми розуміємо і переходи в атомах, і розсіяння частинок на силових центрах, і зіткнення

частинок, у результаті чого народжуються інші частинки, тобто явища, у яких відбуваються переходи з одного стану в інший⁸. Саме позначення цього оператора походить від англійського слова scattering або німецького Streuung. Вимірювання ймовірностей у процесі зіткнень частинок наводять на думку, що саме \hat{S} -матриця є основною спостережуваною величиною, оскільки через її матричні елементи розраховуються ці ймовірності. Іншими словами, теорію можна будувати в термінах \hat{S} -матриці без уведення поняття взаємодії чи поля, беручи до уваги як аксіоми умови причинності та інваріантності стосовно до перетворень Лоренца. Саме з аналізу того, що насправді вимірюється у фізиці елементарних частинок, В. Гайзенберг і поклав початок цьому, так званому аксіоматичному підходу у квантовій теорії.

§ 56. Імовірність квантового переходу за одиницю часу

Важливою характеристикою квантових переходів є їхня швидкість. З уваги на це розрахуємо цю величину в простому випадку, коли збурення протягом часу його дії є сталим:

$$\tilde{V}_{fi}(t) = e^{i\omega_{fi}t} V_{fi}, \quad t_0 \leq t \leq t_1,$$

V_{fi} не залежить від t . Отже, повна ймовірність переходу в першому наближенні теорії збурень

$$W_{i \rightarrow f} = \left| C_f^{(1)}(t) \right|^2 = \left| \frac{1}{i\hbar} V_{fi} \int_{t_0}^{t_1} e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2.$$

Інтегруючи, маємо

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \left| \frac{e^{i\omega_{fi}t_1} - e^{i\omega_{fi}t_0}}{i\omega_{fi}} \right|^2,$$

⁸Останнім часом інтенсивно досліджують задачу про так звану квантову брахістохрону (див. також Приклад до §80), тобто при яких параметрах гамільтоніана частинка перейде з початкового квантового стану у фіксований кінцевий стан за якомога менший час.

або

$$\begin{aligned}
 W_{i \rightarrow f} &= \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \left| e^{i\omega_{fi}t_0} \frac{(e^{i\omega_{fi}\tau} - 1)}{i\omega_{fi}} \right|^2 \\
 &= \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \left| 2e^{i\omega_{fi}t_0} \frac{e^{i\omega_{fi}\tau/2}}{\omega_{fi}} \sin \frac{\omega_{fi}\tau}{2} \right|^2 \\
 &= 4 \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_{fi}\tau)/2]}{\omega_{fi}^2}.
 \end{aligned}$$

Підрахуємо ймовірність переходу, коли $\tau \rightarrow \infty$, а фактично це означає, що $\omega_{fi}\tau \gg 1$, причому $|V_{fi}/\hbar\omega_{fi}| \ll 1$, оскільки ми працюємо в межах теорії збурень. Тепер дивимось на вираз $\sin^2 \frac{\omega_{fi}\tau}{2} / \left(\frac{\omega_{fi}}{2}\right)^2$ як на одне з представлень δ -функції (див. §5):

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \frac{\omega_{fi}\tau}{2}}{\tau \left(\frac{\omega_{fi}}{2}\right)^2} = \pi \delta \left(\frac{\omega_{fi}}{2} \right).$$

Зрозуміло, що такий перехід має зміст лише для неперервного квантового числа f . Отже, при великих значеннях τ

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \tau \pi \delta \left(\frac{\omega_{fi}}{2} \right).$$

Зазначимо, що ця величина пов'язана з ймовірністю переходу на одиничний інтервал квантового числа f , а швидкість квантових переходів

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{dW_{i \rightarrow f}}{d\tau}$$

дорівнює

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \pi \delta \left(\frac{\omega_{fi}}{2} \right).$$

Беручи до уваги властивість δ -функції,

$$\delta \left(\frac{\omega_{fi}}{2} \right) = \delta \left(\frac{E_f^{(0)} - E_i^{(0)}}{2\hbar} \right) = 2\hbar \delta \left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \right),$$

остаточно знаходимо

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}).$$

Дельта-функція в цьому виразі забезпечує виконання закону збереження енергії при квантових переходах. Розмірність цієї величини, означеної як імовірність переходу за одиницю часу, є оберненою до часу.

Оскільки кінцевий стан характеризується неперервним квантовим числом f , то швидкість переходу з початкового стану в будь-який кінцевий отримуємо інтегруванням за всіма значеннями f :

$$\begin{aligned} w &= \frac{2\pi}{\hbar} \int |V_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}) df \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \int |V_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}) \frac{df}{dE_f^{(0)}} dE_f^{(0)}. \end{aligned}$$

Уведемо величину

$$\rho_f(E_f^{(0)}) = \frac{df}{dE_f^{(0)}},$$

яку назвемо густиною кінцевих станів і яка дорівнює кількості станів на одиничний інтервал енергії. Тепер інтегрування легко виконати:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_f(E_i^{(0)}) |V_{fi}|^2.$$

Таким чином, інтенсивність квантових переходів визначається величиною квадрата матричного елемента оператора збурення та густиною кінцевих станів при початковій енергії. Ця формула відома як золоте правило Фермі⁹.

⁹Енріко Фермі (1901–1954) — італійський фізик, у 1942 році побудував перший ядерний реактор у лабораторії Чиказького університету, брав участь у створенні та випробуванні американської атомної бомби. Лауреат Нобелівської премії 1938 року за відкриття штучної радіоактивності, спричиненої бомбардуванням повільними нейтронами.

Обчислимо ймовірність квантового переходу за одиницю часу в другому наближенні, беручи до уваги, що в нашому випадку поправка

$$\begin{aligned}
 C_f^{(2)} &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{f'} V_{ff'} V_{f'i} \int_{t_0}^{t_1} dt' e^{i\omega_{ff'}t'} \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{i\omega_{f'i}t''} \\
 &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{f'} V_{ff'} V_{f'i} \int_{t_0}^{t_1} dt' e^{i\omega_{ff'}t'} \\
 &\quad \times \frac{e^{i\omega_{f'i}t'} - e^{i\omega_{f'i}t_0}}{i\omega_{f'i}} = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{f'} \frac{V_{ff'} V_{f'i}}{i\omega_{f'i}} \\
 &\quad \times \left(\frac{e^{i\omega_{f'i}t_1} - e^{i\omega_{f'i}t_0}}{i\omega_{f'i}} - e^{i\omega_{f'i}t_0} \frac{e^{i\omega_{ff'}t_1} - e^{i\omega_{ff'}t_0}}{i\omega_{ff'}} \right) \\
 &= \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 e^{i\omega_{f'i}t_0} \sum_{f'} \frac{V_{ff'} V_{f'i}}{i\omega_{f'i}} \left(\frac{e^{i\omega_{f'i}\tau} - 1}{i\omega_{f'i}} - \frac{e^{i\omega_{ff'}\tau} - 1}{i\omega_{ff'}} \right),
 \end{aligned}$$

ми скористались тим, що $\omega_{ff'} + \omega_{f'i} = \omega_{f'i}$. Зауважимо, що в сумі за f' доданок з $f' = i$ не дає внеску і тому далі його не враховуємо.

Тепер

$$\begin{aligned}
 C_f^{(1)} + C_f^{(2)} &= \frac{e^{i\omega_{f'i}t_0}}{i\hbar} \left[\frac{e^{i\omega_{f'i}\tau} - 1}{i\omega_{f'i}} \left(V_{fi} + \sum_{\substack{f' \\ (f' \neq i)}} \frac{V_{ff'} V_{f'i}}{\hbar\omega_{f'}} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{\substack{f' \\ (f' \neq i)}} \frac{V_{ff'} V_{f'i}}{\hbar\omega_{f'i}} \frac{e^{i\omega_{ff'}\tau} - 1}{i\omega_{ff'}} \right].
 \end{aligned}$$

Часовий множник у першому доданку у квадратних дужках збігається з тим, що ми мали в першому наближенні, і отже при $\tau \rightarrow \infty$ він дає в ймовірність переходу лінійний внесок за τ . Другий доданок у квадратних дужках при $\tau \rightarrow \infty$, внаслідок підсумовування

за індексом проміжного стану f' (а практично мова йде, як правило, про інтегрування), дає скінченну величину¹⁰. Тому його внесок у швидкість квантових переходів при $\tau \rightarrow \infty$ дорівнює нулеві. Таким чином, отримуємо простий результат: ймовірність квантового переходу в другому наближенні дорівнює виразу, який ми знайшли в першому наближенні, якщо в ньому матричний елемент V_{fi} замінити на круглу дужку в попередній формулі. Отже, остаточно ймовірність квантового переходу за одиницю часу в другому наближенні:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V_{fi} + \sum_{\substack{f' \\ (f' \neq i)}} \frac{V_{ff'} V_{f'i}}{E_i^{(0)} - E_{f'}^{(0)}} \right|^2 \delta \left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \right).$$

Урахування другого доданка під знаком модуля в цій формулі важливе, наприклад, при дослідженні процесів розсіяння світла в речовині (двофотонні переходи), коли він є одного порядку величини з першим¹¹.

§ 57. Розсіяння нейтронів у конденсованих тілах

Як приклад застосування нестационарної теорії збурень дослідимо проблему розсіяння нейтронів у речовині. Будемо вважати, що стан речовини при проходженні нейтрона не змінюється. Інакше кажучи, розглядаємо пружне розсіяння, коли нейтрон не

¹⁰Для ілюстрації сказаного розглянемо простий приклад, відштовхуючись від якого, можна зробити і детальніший аналіз ($f(\omega)$ — хороша функція):

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \frac{e^{i\omega\tau} - 1}{i\omega} &= \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x/\tau) \frac{e^{ix} - 1}{ix} \\ &\stackrel{\tau \rightarrow \infty}{=} f(0) \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{ix} - 1}{ix} = f(0) \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos x - 1}{ix} dx \right. \\ &\left. + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin x}{x} dx \right] = f(0) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin x}{x} dx = \pi f(0). \end{aligned}$$

¹¹Див. І. О. Вакарчук. Теорія зоряних спектрів. Львів: Львівський національний університет імені Івана Франка, 2002.

втрачає своєї енергії. Стан нейтрона до розсіяння характеризується хвильовим вектором \mathbf{k} , а початкова хвильова функція є плоскою хвилею:

$$\psi_i^{(0)} = |i\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

Після розсіяння маємо знову вільний нейтрон, але зі зміненим за напрямком хвильовим вектором \mathbf{k}' і хвильовою функцією

$$\psi_f^{(0)} = |f\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}}.$$

Оскільки розсіяння пружне, то $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$. Імовірність такого переходу за одиницю часу

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta \left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right),$$

де

$$\hat{V} = \sum_{j=1}^N \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)$$

— енергія сильної взаємодії нейтрона з ядрами атомів середовища, у якому відбувається розсіяння. Радіус-вектор \mathbf{R}_j задає положення j -го ядра. Матричний елемент

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle &= \int \frac{e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \sum_{j=1}^N \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} \int e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)} \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) d\mathbf{r}, \end{aligned}$$

де ми ввели вектор

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k},$$

який називають імпульсом передачі. Інтеграл не залежить від \mathbf{R}_j , і матричний елемент

$$\langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle = \frac{\sqrt{N}}{V} \nu_q \rho_q,$$

де коефіцієнт Фур'є енергії взаємодії

$$\nu_q = \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \Phi(R) d\mathbf{R},$$

а величина

$$\rho_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}$$

має зміст коефіцієнта Фур'є флюктуації числа атомів середовища. Таким чином,

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N}{V^2} |\nu_q|^2 |\rho_{\mathbf{q}}|^2 \delta \left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right).$$

Підрахуємо повну ймовірність розсіяння у всіх напрямках:

$$w = \sum_{\mathbf{k}'} w_{i \rightarrow f} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}' w_{i \rightarrow f} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega \int k'^2 dk' w_{i \rightarrow f}.$$

Ми перейшли до сферичної системи координат, причому $d\Omega$ є елементом тілесного кута, у якому розсіюється нейтрон.

Уведемо переріз розсіяння як відношення величини w до початкової густини потоку налітаючого нейтрона:

$$\sigma = w / \left(\frac{\hbar k}{m} \times \frac{1}{V} \right),$$

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{mV}{\hbar k} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega \int k'^2 \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N}{V^2} |\nu_q|^2 |\rho_{\mathbf{q}}|^2 \\ &\times \delta \left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) dk'. \end{aligned}$$

Використаємо властивість δ -функції:

$$\delta \left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) = \frac{\delta(k' - k)}{\hbar^2 k/m}.$$

Тепер інтеграл легко беремо, і для диференціального перерізу розсіяння остаточно знаходимо:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m\nu_q}{2\pi\hbar^2} \right)^2 N S_q,$$

тут

$$S_q = |\rho_{\mathbf{q}}|^2$$

є структурним фактором конденсованого тіла, причому

$$q = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}| = \sqrt{\mathbf{k}'^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{k}' + \mathbf{k}^2} = 2k \sin \frac{\theta}{2},$$

де кут розсіяння $\theta = \widehat{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$.

Якщо нейтрон розсіється на одному атомі, то $N = 1$, $S_q = 1$ і диференціальний переріз

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m\nu_q}{2\pi\hbar^2} \right)^2.$$

Інтенсивність розсіяння на N незваємодіючих центрах є диференціальним перерізом розсіяння на одному центрі, збільшеним в N разів:

$$I_q^0 = N \left(\frac{m\nu_q}{2\pi\hbar^2} \right)^2.$$

Таким чином, відношення інтенсивності розсіяння в конденсованому тілі на взаємодіючих атомах до I_q^0 дорівнює структурному факторові:

$$\frac{I_q}{I_q^0} = S_q.$$

Це дозволяє визначати в дифракційних експериментах структуру речовини. На рис. 51 зображений структурний фактор рідкого ${}^4\text{He}$, отриманий у дослідах з розсіяння нейтронів та рентгенівських променів.

Ми говорили весь час про розсіяння нейтронів, однак результат залишається тим самим, якщо розсіюються будь-які частинки: електрони, α -частинки, фотони і т. д. Між іншим, звідси отримуємо і формулу Резерфорда для перерізу розсіяння α -частинок на

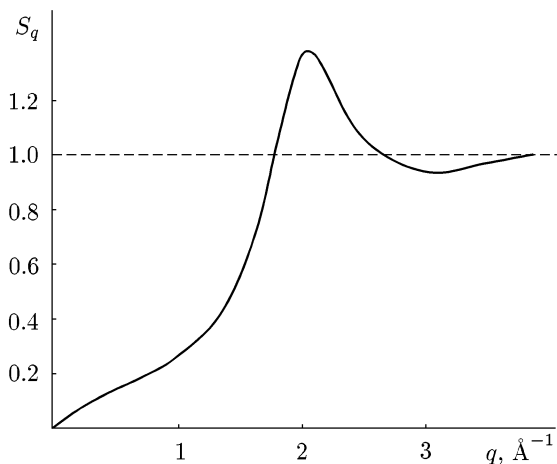


Рис. 51. Структурний фактор рідкого ${}^4\text{He}$ при $T = 0^\circ\text{K}$.

атомних ядрах. Справді, α -частинка взаємодіє з ядром за законом Кулона, $\nu_q = 4\pi e^2 Z_\alpha Z / q^2$, де Z — заряд ядра, $Z_\alpha = 2$ — заряд α -частинки:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{4me^2 Z}{p^2} \right)^2,$$

$$p = \hbar q$$

— формула Резерфорда.

§ 58. Квантові переходи під дією раптових збурень

Цікавими є задачі, коли збурення діє раптово, тобто зміна гамільтоніана відбувається за час $\tau < 1/\omega_{fi}$. Як приклад такої раптової зміни можна навести зміну заряду атомного ядра при β -розпаді. Час проходження β -частинки через оболонку ядра атома є малим у порівнянні з періодом обертання електрона навколо ядра, так що зміну заряду можна вважати миттєвою.

Хвильова функція системи $\psi_i^{(0)}$ при таких раптових змінах “не встигає” змінитись, але вона не є власною функцією нового гамільтоніана. Отже, стан $\psi_i^{(0)}$ уже не є стаціонарним. Перехід у стаціонарний стан ψ_f з новим гамільтоніаном розраховуємо за загальним правилом, що випливає з принципу суперпозиції. Розкладаємо хвильову функцію $\psi_i^{(0)}$ у ряд за повною системою власних функцій нового гамільтоніана

$$\psi_i^{(0)} = \sum_f C_{fi} \psi_f.$$

Коефіцієнти розкладу

$$C_{fi} = \int \psi_f^*(q) \psi_i^{(0)}(q) dq,$$

згідно з принципом суперпозиції, і визначають шукану ймовірність такого переходу $|C_{fi}|^2 = W_{i \rightarrow f}$:

$$W_{i \rightarrow f} = \left| \int \psi_f^*(q) \psi_i^{(0)}(q) dq \right|^2.$$

Як приклад розрахуємо ймовірність того, що лінійний гармонічний осцилятор залишиться в основному стані, якщо раптове збурення змінює його масу і частоту: $m, \omega \rightarrow m', \omega'$. Маємо

$$W_{0 \rightarrow 0'} = |\langle 0|0' \rangle|^2,$$

де хвильові функції

$$\langle x|0 \rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar},$$

$$\langle x|0' \rangle = \left(\frac{m'\omega'}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-m'\omega' x^2/2\hbar}.$$

Рахуємо матричний елемент:

$$\begin{aligned} W_{0 \rightarrow 0'} &= \left| \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \left(\frac{m'\omega'}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{x^2}{2} \left(\frac{m'\omega'}{\hbar} + \frac{m\omega}{\hbar} \right) \right] dx \right|^2 \\ &= \left| \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \left(\frac{m'\omega'}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{m'\omega' + m\omega}} \right|^2. \end{aligned}$$

Остаточно

$$W_{0 \rightarrow 0'} = \sqrt{\frac{m\omega}{m'\omega'}} \frac{2}{1 + \frac{m\omega}{m'\omega'}}.$$

Зрозуміло, що при $m\omega = m'\omega'$, імовірність $W_{0 \rightarrow 0'} = 1$.

Аналогічно легко показати, що при β -розпаді атома водню з масовим числом 3 і перетворення його в йон гелію, імовірність залишитись електрону в основному $1s$ -стані дорівнює $[4ZZ'/(Z + Z')^2]^3 \simeq 0.702332$, де $Z = 1$, $Z' = 2$ — заряди ядра до і після розпаду.

ВЗАЄМОДІЯ АТОМА З ЕЛЕКТРОМАГНІТНИМ ПОЛЕМ

§ 59. Квантування вільного електромагнітного поля

Для послідовного квантовомеханічного опису явищ, які спостерігаються при взаємодії атома речовини з електромагнітним полем, нам необхідно провести квантування поля. Нагадаємо, що першопочтовком до створення самої квантової теорії став постулат Планка про квантування енергії електромагнітного поля. Важливим є також і те, що в результаті побудови квантової теорії електромагнітного поля узагальнювались ідеї й поняття, потрібні для створення квантової теорії поля як фундаменту фізики елементарних частинок.

Будемо виходити з класичного опису електромагнітного поля і представимо його у вигляді набору гармонічних осциляторів. Далі за звичайною схемою квантової механіки здійснимо перехід від класичних осциляторів до квантових. Тим самим ми будемо розглядати електромагнітне поле як сукупність квантових осциляторів. Задача полягає в знаходженні явного вигляду операторів фізичних величин поля (гамільтоніан, векторний потенціал, напруженості електричного й магнітного полів), обчисленні його енергетичних рівнів та хвильових функцій. Це також дасть змогу ввести поняття фотона.

Для виконання цієї програми діємо таким чином. При відсутності зарядів і струмів, тобто для вільного електромагнітного поля, його скалярний потенціал можна вибрати рівним нулеві. Векторний потенціал $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ як функція просторових координат \mathbf{r} і часу t задовольняє умову поперечності поля

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = 0.$$

Напруженості електричного та магнітного полів

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{A}}, \quad \boldsymbol{\mathcal{H}} = \text{rot } \mathbf{A}.$$

Рівняння Максвелла зводиться до хвильового рівняння

$$\frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{A}} - \nabla^2 \mathbf{A} = 0.$$

Будемо розглядати поле в скінченній області об'єму V , яка має форму куба з ребром L , $V = L^3$. Розкладаємо векторний потенціал \mathbf{A} в ряд Фур'є, накладаючи граничні умови періодичності:

$$\mathbf{A} = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}} \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}).$$

Такий запис ряду Фур'є підкреслює, що \mathbf{A} — величина дійсна, $\mathbf{A}^* = \mathbf{A}$; множник перед сумою введений для зручності.

З умови поперечності поля випливає, що комплексні вектори $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ є ортогональними до хвильового вектора \mathbf{k} :

$$(\mathbf{k} \mathbf{a}_{\mathbf{k}}) = 0.$$

Із хвильового рівняння отримуємо рівняння гармонічного осцилятора для $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$:

$$\frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}} + k^2 \mathbf{a}_{\mathbf{k}} = 0.$$

У зв'язку з цим коефіцієнти $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ мають гармонічну залежність від часу з частотою $\omega_{\mathbf{k}} = kc$,

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}} \sim e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t}.$$

Для $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ у показнику експоненти фіксуємо знак “—”, тоді для $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*$ матимемо знак “+”.

У зв'язку з цим зробимо зауваження для допитливих. Загалом кажучи, ми повинні взяти для $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ та $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*$ лінійну комбінацію гармонік із додатними та від'ємними частотами. Однак остаточний результат залишиться тим самим, якщо під знаком суми за \mathbf{k} в доданках із додатною частотою для $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ та від'ємною частотою для $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*$ замінити \mathbf{k} на $-\mathbf{k}$ і провести прості перепозначення.

Обчислимо повну енергію в об'ємі V :

$$E = \frac{1}{8\pi} \int (\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2) d\mathbf{r} = \frac{1}{8\pi} \int \left(\frac{1}{c^2} \dot{\mathbf{A}}^2 + [\nabla \mathbf{A}]^2 \right) d\mathbf{r}.$$

Підставляючи у вираз для E розклад потенціалу \mathbf{A} , запишемо енергію поля через величини $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ та $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*$. При цьому двократне підсумовування за хвильовими векторами, що виникає у виразі для E внаслідок його квадратичної форми за \mathbf{A} , зводиться після інтегрування за просторовими змінними з використанням інтегрального представлення символу Кронекера

$$\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{1}{V} \int e^{i\mathbf{r}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} d\mathbf{r}$$

до однократного:

$$E = \frac{c^2}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{1}{c^2} \dot{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}} \dot{\mathbf{a}}_{-\mathbf{k}} + \frac{2}{c^2} \dot{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}} \dot{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}}^* + \frac{1}{c^2} \dot{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}}^* \dot{\mathbf{a}}_{-\mathbf{k}} \right. \\ \left. + ([\mathbf{k} \mathbf{a}_{\mathbf{k}}][\mathbf{k} \mathbf{a}_{-\mathbf{k}}]) + 2([\mathbf{k} \mathbf{a}_{\mathbf{k}}][\mathbf{k} \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*]) + ([\mathbf{k} \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*][\mathbf{k} \mathbf{a}_{-\mathbf{k}}^*]) \right\}.$$

Далі, використовуючи рівності

$$\dot{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}} = -i\omega_{\mathbf{k}} \mathbf{a}_{\mathbf{k}}, \quad \dot{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}}^* = i\omega_{\mathbf{k}} \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*,$$

що випливають із часової залежності величини $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$, розпишемо доданки з векторними добутками. Наприклад,

$$([\mathbf{k} \mathbf{a}_{\mathbf{k}}][\mathbf{k} \mathbf{a}_{-\mathbf{k}}]) = ([\mathbf{a}_{\mathbf{k}}[\mathbf{k} \mathbf{a}_{-\mathbf{k}}]]\mathbf{k}) = k^2 \mathbf{a}_{\mathbf{k}} \mathbf{a}_{-\mathbf{k}},$$

де враховано умову поперечності. У результаті отримуємо, що перший і четвертий та третій й останній доданки у виразі для E скорочуються, а решта дають

$$E = 2 \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}^2 |\mathbf{a}_{\mathbf{k}}|^2.$$

Перейдемо тепер від комплексних величин $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$, $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*$ до дійсних

$$\mathbf{Q}_{\mathbf{k}} = \mathbf{a}_{\mathbf{k}} + \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*, \quad \dot{\mathbf{Q}}_{\mathbf{k}} = i\omega_{\mathbf{k}} (\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* - \mathbf{a}_{\mathbf{k}}).$$

Обернені рівності:

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \left(\mathbf{Q}_{\mathbf{k}} - \frac{\dot{\mathbf{Q}}_{\mathbf{k}}}{i\omega_{\mathbf{k}}} \right), \quad \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* = \frac{1}{2} \left(\mathbf{Q}_{\mathbf{k}} + \frac{\dot{\mathbf{Q}}_{\mathbf{k}}}{i\omega_{\mathbf{k}}} \right).$$

У нових величинах повна енергія поля

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\dot{\mathbf{Q}}_{\mathbf{k}}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 \mathbf{Q}_{\mathbf{k}}^2).$$

Унаслідок поперечності поля вектор $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ є перпендикулярним до хвильового вектора \mathbf{k} , тобто вектори $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$, а також $\mathbf{Q}_{\mathbf{k}}$ лежать у площині, перпендикулярній до \mathbf{k} . Тому в цій площині $\mathbf{Q}_{\mathbf{k}}$ має дві компоненти $Q_{\mathbf{k},1}$ та $Q_{\mathbf{k},2}$:

$$\mathbf{Q}_{\mathbf{k}} = \sum_{\alpha=1,2} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} Q_{\mathbf{k},\alpha},$$

де $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$ — одиничний вектор поляризації,

$$\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'}.$$

Наприклад, якщо напрямок хвильового вектора \mathbf{k} вибрати уздовж осі z у декартовій системі координат, а одиничні вектори $\mathbf{e}_{\mathbf{k},1}$ та $\mathbf{e}_{\mathbf{k},2}$ відповідно матимуть напрямок осей x та y , то говорять про лінійну поляризацію вздовж цих осей. Якщо складова вектора поляризації вздовж осі x дорівнюватиме $1/\sqrt{2}$, а вздовж осі y — $(\pm i/\sqrt{2})$, то говорять про кругову поляризацію.

З урахуванням цього повна енергія електромагнітного поля набирає вигляду (тут і далі α набуває значення 1, 2):

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} (\dot{Q}_{\mathbf{k},\alpha}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 Q_{\mathbf{k},\alpha}^2).$$

Цей вираз є не що інше, як сума енергій сукупності незалежних гармонічних осциляторів з узагальненими координатами $Q_{\mathbf{k},\alpha}$ і масами $m = 1$. Це дозволяє нам інтерпретувати поле як сукупність гармонічних осциляторів, причому кожен гармоніку поля з хвильовим вектором \mathbf{k} , частотою $\omega_{\mathbf{k}} = kc$ і поляризацією α зставляємо з лінійним гармонічним осцилятором. Процедуру,

яку ми провели вище, називають розкладом поля на гармонічні осцилятори.

Досі ми мали класичний опис. З метою квантування поля перейдемо від енергії до функції Гамільтона, увівши узагальнені імпульси $P_{\mathbf{k},\alpha}$:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} (P_{\mathbf{k},\alpha}^2 + \omega_k^2 Q_{\mathbf{k},\alpha}^2),$$

$$P_{\mathbf{k},\alpha} = \dot{Q}_{\mathbf{k},\alpha}.$$

Тепер рівняння поля набувають вигляду канонічних рівнянь Гамільтона в класичній механіці:

$$\dot{Q}_{\mathbf{k},\alpha} = \frac{\partial H}{\partial P_{\mathbf{k},\alpha}}, \quad \dot{P}_{\mathbf{k},\alpha} = -\frac{\partial H}{\partial Q_{\mathbf{k},\alpha}}.$$

Справді, перше рівняння зводиться до введеного означення узагальненого імпульсу, а друге рівняння дає

$$\dot{P}_{\mathbf{k},\alpha} = -\omega_k^2 Q_{\mathbf{k},\alpha},$$

або

$$\ddot{Q}_{\mathbf{k},\alpha} + \omega_k^2 Q_{\mathbf{k},\alpha} = 0.$$

Якщо нагадати зв'язок вектора $\mathbf{Q}_{\mathbf{k}}$ з $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$, то ми знову дістанемо звідси рівняння для $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$, яке є хвильовим рівнянням для векторного потенціалу \mathbf{A} і до якого зводяться в нашому випадку рівняння Максвелла.

Із класичної електродинаміки ми знаємо, що електромагнітне поле має імпульс

$$\mathbf{P} = \frac{1}{4\pi c} \int [\boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{\mathcal{H}}] d\mathbf{r}.$$

Використовуючи розклади в ряди Фур'є класичних виразів для $\boldsymbol{\varepsilon}$ та $\boldsymbol{\mathcal{H}}$, отриманих з їх означення через векторний потенціал \mathbf{A} ,

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{i\omega_k}{c} \left(\mathbf{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right),$$

$$\mathcal{H} = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}} \sum_{\mathbf{k}} \left(i[\mathbf{k}\mathbf{a}_{\mathbf{k}}] e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - i[\mathbf{k}\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*] e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right),$$

знаходимо, що

$$\mathbf{P} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \omega_k |\mathbf{a}_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{k}}{\omega_k} (P_{\mathbf{k},\alpha}^2 + \omega_k^2 Q_{\mathbf{k},\alpha}^2).$$

Тепер за загальною схемою квантової механіки вводимо відповідні оператори. Оператор Гамільтона

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} (\hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}^2 + \omega_k^2 \hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha}^2),$$

а канонічно спряжені координати та імпульси замінюємо операторами, підкоряючи їх відомим комутаційним співвідношенням

$$\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{P}_{\mathbf{k}',\alpha'} - \hat{P}_{\mathbf{k}',\alpha'} \hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} = i\hbar \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'}.$$

Знаходження власних функцій та власних значень гамільтоніана \hat{H} , що визначають квантовий стан поля та його енергетичні рівні, — задача нескладна, оскільки вона зводиться до осциляторної. Власні функції

$$\Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} \equiv |\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \prod_{\alpha} |N_{\mathbf{k},\alpha}\rangle,$$

де $|N_{\mathbf{k},\alpha}\rangle$ — хвильова функція лінійного гармонічного осцилятора з квантовим числом $N_{\mathbf{k},\alpha} = 0, 1, 2, \dots$. Енергетичні рівні

$$E_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \hbar \omega_k \left(N_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{1}{2} \right).$$

Оператор імпульсу поля

$$\hat{\mathbf{P}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{k}}{\omega_k} \left(\hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}^2 + \omega_k^2 \hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha}^2 \right),$$

а його власні значення

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \hbar \mathbf{k} \left(N_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{1}{2} \right).$$

Оскільки підсумовування за \mathbf{k} в доданку з $1/2$ в круглих дужках дає нульовий результат, то власні значення оператора імпульсу електромагнітного поля

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \hbar \mathbf{k} N_{\mathbf{k},\alpha}.$$

Отже, стан електромагнітного поля визначається набором квантових чисел $\{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\}$, які в свою чергу визначають номери збуджених станів осциляторів. Основний (вакуумний) стан поля — це стан, для якого всі квантові числа $N_{\mathbf{k},\alpha} = 0$:

$$E_0 = E_{\dots,0,\dots} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\mathbf{k}}/2.$$

Якщо один з осциляторів із хвильовим вектором \mathbf{k} і поляризацією α перебуває в першому збудженому стані $N_{\mathbf{k},\alpha} = 1$, а решта — в основному, то енергія поля дорівнює $E_0 + \hbar \omega_{\mathbf{k}}$. Перехід поля в такий збуджений стан можна інтерпретувати як виникнення кванта електромагнітного поля — фотона, енергія якого дорівнює $\hbar \omega_{\mathbf{k}}$, імпульс — $\hbar \mathbf{k}$, хвильовий вектор — \mathbf{k} , поляризація — α . Збільшення значення числа $N_{\mathbf{k},\alpha}$ означає народження нових фотонів цього ж “сорту”. Отже, число $N_{\mathbf{k},\alpha}$ — це є кількість фотонів із частотою $\omega_{\mathbf{k}} = kc$, імпульсом $\hbar \mathbf{k}$, напрямком поширення \mathbf{k}/k і поляризацією α . Поняття кванта поля як частинки вперше ввів А. Айнштейн у 1905 році в роботі з фотоефекту, де він застосував до пояснення цього явища квантову гіпотезу М. Планка. У цій роботі припускається, що квантування енергії відбувається не тільки в актах поглинання та випромінювання світла чорним тілом, а й те, що квантові властивості притаманні самому світлу. Сама назва “фотон”, як уже зазначалось, виникла пізніше, у 1926 році: її ввів у вжиток американський фізик-хімік Г. Н. Льюїс.

У зв’язку з інтерпретацією поля як сукупності фотонів, зручно, замість операторів $\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha}$, $\hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}$, ввести їхні лінійні комбінації — так звані оператори породження та знищення фотонів. Ці оператори добре відомі нам із задачі про лінійний гармонічний осцилятор. Аналогічно введемо оператори породження $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+$ і знищення $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}$ в теорії електромагнітного поля та перепишемо наведені

вище формули з урахуванням того, що ми маємо не один, а сукупність незалежних осциляторів. Отже,

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} = \sqrt{\frac{\omega_k}{2\hbar}} \left(\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} - \frac{\hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}}{i\omega_k} \right),$$

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ = \sqrt{\frac{\omega_k}{2\hbar}} \left(\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{\hat{P}_{\mathbf{k},\alpha}}{i\omega_k} \right).$$

Обернені рівності:

$$\hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} \left(\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ + \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \right),$$

$$\hat{P}_{\mathbf{k},\alpha} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2}} \left(\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ - \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \right).$$

Комутаційні співвідношення:

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ - \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'},$$

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'} - \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} = 0,$$

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ - \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ = 0.$$

Гамільтоніан поля

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_k \left(\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{1}{2} \right),$$

оператор імпульсу поля

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}.$$

Дії операторів $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}$ і $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+$ на стан поля такі:

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} = \sqrt{N_{\mathbf{k},\alpha}} \Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}-1, \dots},$$

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} = \sqrt{N_{\mathbf{k},\alpha} + 1} \Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}+1, \dots}$$

— звідси очевидна інтерпретація цих операторів як операторів знищення та породження фотонів із квантовими числами \mathbf{k}, α . Оператор

$$\hat{N}_{\mathbf{k},\alpha} = \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}$$

називають оператором числа фотонів, оскільки його власні значення дорівнюють числу фотонів:

$$\hat{N}_{\mathbf{k},\alpha} \Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} = N_{\mathbf{k},\alpha} \Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots}.$$

Вакуумний стан поля визначається рівнянням

$$\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} = 0$$

для всіх значень \mathbf{k} та α .

Перейдемо тепер до визначення інших операторів фізичних величин, що характеризують поле. Почнемо з векторного потенціалу. Для знаходження відповідного йому оператора необхідно коефіцієнти $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ та $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*$ в розкладі Фур'є для \mathbf{A} замінити операторами. Оскільки

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \left(Q_{\mathbf{k},\alpha} - \frac{P_{\mathbf{k},\alpha}}{i\omega_{\mathbf{k}}} \right),$$

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \left(Q_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{P_{\mathbf{k},\alpha}}{i\omega_{\mathbf{k}}} \right),$$

то квантування здійснюємо заміною координат та імпульсів операторами. З урахуванням означення операторів породження і знищення для квантування слід виконати такі зміни:

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}} \rightarrow \sum_{\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha},$$

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* \rightarrow \sum_{\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+.$$

Таким чином, оператор векторного потенціалу

$$\hat{\mathbf{A}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{V \omega_k}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \right).$$

Оператори напруженостей електричного та магнітного полів отримуємо елементарно з наведених вище розкладів для класичних величин \mathcal{E} та \mathcal{H} :

$$\hat{\mathcal{E}} = i \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \sqrt{\frac{2\pi \hbar \omega_k}{V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \right),$$

$$\hat{\mathcal{H}} = i \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{V \omega_k}} [\mathbf{k} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}] \left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \right).$$

Ми провели квантування вільного електромагнітного поля: знайшли вигляд операторів поля (гамільтоніана, повного імпульсу, векторного потенціалу, напруженостей електричного та магнітного полів), визначили енергетичні рівні поля. Математичний апарат операторів породження і знищення є адекватним щодо моделі електромагнітного поля як сукупності фотонів.

Зупинимось на питанні, від яких змінних може залежати амплітуда стану електромагнітного поля $\Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots}$. У ролі таких змінних можна вибрати сукупність узагальнених координат $\{\dots, Q_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\}$ або сукупність узагальнених імпульсів $\{\dots, P_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\}$. Зрозуміло, що нічого спільного з координатами чи імпульсами фотонів ці величини не мають. У цьому випадку ми будемо мати $\Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots}$ як добуток звичайних осциляторних хвильових функцій у координатному чи імпульсному зображенні для різних \mathbf{k}, α . Хвильові функції $\Psi_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} = \Psi(\dots, Q_{\mathbf{k},\alpha}, \dots)$ мають зміст амплітуди ймовірності того, що координати квантових осциляторів, які моделюють поле, знаходяться в околі “точки” $\{\dots, Q_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\}$.

Змінними, від яких залежить вектор стану, можуть бути й числа заповнення $\{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\}$, коли говорять про власне представлення.

Змінним $\{\dots, Q_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\}$ та $\{\dots, P_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\}$ важко надати якогось змісту як спостережуваним величинам. Однак для них, очевидно, існує співвідношення невизначеностей Гайзенберга

$$\langle (\widehat{\Delta Q}_{\mathbf{k},\alpha})^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta P}_{\mathbf{k},\alpha})^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}.$$

Якщо в цьому співвідношенні вибрати стан, за яким відбувається усереднення, як власний стан оператора \hat{H} , а отже, і $\hat{N}_{\mathbf{k},\alpha}$, то ми отримуємо тривіальний результат. Справді,

$$\langle \hat{Q}_{\mathbf{k},\alpha} \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} \langle \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots | \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ + \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} | \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots \rangle = 0,$$

$$\langle \hat{P}_{\mathbf{k},\alpha} \rangle = i \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2}} \langle \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots | \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ - \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} | \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots \rangle = 0,$$

а

$$\begin{aligned} \langle (\widehat{\Delta Q}_{\mathbf{k},\alpha})^2 \rangle &= \frac{\hbar}{2\omega_k} \langle \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots | (\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ + \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha})^2 | \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2\omega_k} \langle \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots | \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} + \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ | \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2\omega_k} (2N_{\mathbf{k},\alpha} + 1), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle (\widehat{\Delta P}_{\mathbf{k},\alpha})^2 \rangle &= -\frac{\hbar\omega_k}{2} \langle \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots | (\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ - \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha})^2 | \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots \rangle \\ &= \frac{\hbar\omega_k}{2} \langle \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots | \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} + \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ | \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots \rangle \\ &= \frac{\hbar\omega_k}{2} (2N_{\mathbf{k},\alpha} + 1). \end{aligned}$$

Співвідношення невизначеностей набуває вигляду:

$$\left(N_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{1}{2} \right)^2 \geq \frac{1}{4},$$

або

$$N_{\mathbf{k},\alpha} (N_{\mathbf{k},\alpha} + 1) \geq 0,$$

що очевидно.

Для опису поля можна використовувати хвильові пакети, які зображують стан із мінімальною невизначеністю:

$$\langle (\widehat{\Delta Q}_{\mathbf{k},\alpha})^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta P}_{\mathbf{k},\alpha})^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4}.$$

У “координатному” $Q_{\mathbf{k},\alpha}$ -зображенні хвильовий пакет для певної моди

$$\psi \sim e^{-Q_{\mathbf{k},\alpha}^2/4\langle(\Delta Q_{\mathbf{k},\alpha})^2\rangle}.$$

У когерентному стані (див. §11) для осцилятора дисперсія $\langle (\widehat{\Delta Q}_{\mathbf{k},\alpha})^2 \rangle = \hbar/2\omega_k$. Однак можна створити такі стани поля, у яких дисперсія є малою:

$$\langle (\widehat{\Delta Q}_{\mathbf{k},\alpha})^2 \rangle < \hbar/2\omega_k.$$

З огляду на це їх називають стиснутими станами. Відповідно говорять про стиснуте світло, стиснутий вакуум. Математично стиснутий стан отримуємо дією оператора стискання, уведеного в §9. Експериментально стиснуте світло спостерігали в кількох лабораторіях у середині 80-х років ХХ ст.

У зв'язку з корпускулярною інтерпретацією рівнянь Максвелла, завдяки операції квантування поля й введенню поняття фотона, можна говорити про його хвильову функцію. Отже, якщо фотон має імпульс $\hbar\mathbf{k}$ і поляризацію α , то у власному зображенні хвильова функція фотона є добутком відповідних символів Кронекера, як це впливає із загальної теорії зображень (див. §12):

$$\psi_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{k}', \alpha') = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'}.$$

Оскільки вектор поляризації має дві незалежні складові, то фотон має два можливі стани поляризації. У зв'язку з цим алгебра його поляризаційних станів збігається з алгеброю спінових станів частинки, що має спін $\hbar/2$. Уведемо скорочені позначення для

станів лінійної поляризації фотона:

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

— вектор стану “вертикальна поляризація”, або “ y -поляризація”;

$$|\leftrightarrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

— вектор стану “горизонтальна поляризація”, або “ x -поляризація”.
Інші стани поляризації фотона $|\nearrow\rangle$ утворюємо лінійною комбінацією цих базисних векторів

$$|\nearrow\rangle = a|\leftrightarrow\rangle + b|\uparrow\rangle,$$

причому

$$|a|^2 + |b|^2 = 1.$$

На закінчення цього параграфа торкнемось цікавого питання про вакуумний стан електромагнітного поля. Енергія вакууму на одиницю об’єму є величиною безмежною,

$$\frac{E_0}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar k c}{2} \underset{v \rightarrow \infty}{=} 2 \frac{\hbar c}{2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} k 4\pi k^2 dk = \infty,$$

у чому проявляється внутрішня неузгодженість квантової електродинаміки. Слід, однак, зауважити, що в формули для фізичних величин входить лише різниця енергій, з якої випадає величина E_0 , тому ця трудність не приводить до непорозумінь.

Оператор числа фотонів не комутує з операторами напруженостей електричного та магнітного полів. Це означає, що у вакуумному стані, коли кількість фотонів дорівнює нулеві, величини напруженостей поля не мають певного значення — лише їхні середні значення дорівнюють нулеві. Своєю чергою це вказує на те, що в основному стані поля відбуваються флюктуації напруженостей: нульові коливання поля. Ми знову торкаємось проблеми Нічого. Виявляється, що Порожнеча (відсутність фотонів) — це

є не звичайне Ніщо, а певний вакуумний стан поля з флюктуючими фізичними величинами. Енергія нульових коливань — це і є енергія основного стану E_0 . Саме взаємодія електрона в атомі з цими коливаннями є причиною спонтанних переходів і приводить до того, що спектральні лінії ізольованих атомів є не безмежно вузькими, а мають деяку ширину, яку називають природною шириною спектральних ліній.

Приклад. Обчислити середнє квадратичне відхилення імпульсу електромагнітного поля в рівноважному стані при температурі T .

З означення оператора імпульсу електромагнітного поля з використанням його власних значень та з урахуванням того, що середнє значення імпульсу дорівнює нулеві

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar \mathbf{k} \bar{N}_{\mathbf{k}, \alpha} = 0,$$

тому що середнє $\bar{N}_{\mathbf{k}, \alpha}$ не залежить від напрямку \mathbf{k} , знаходимо

$$\langle (\widehat{\Delta \mathbf{P}})^2 \rangle = \langle \hat{\mathbf{P}}^2 \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sum_{\mathbf{k}', \alpha'} \hbar^2 (\mathbf{k} \mathbf{k}') \overline{N_{\mathbf{k}, \alpha} N_{\mathbf{k}', \alpha'}}.$$

Оскільки при $(\mathbf{k}, \alpha) \neq (\mathbf{k}', \alpha')$ середнє від добутку розпадається на добуток середніх, то

$$\langle (\widehat{\Delta \mathbf{P}})^2 \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar^2 k^2 (\bar{N}_{\mathbf{k}, \alpha}^2 - \bar{N}_{\mathbf{k}, \alpha}).$$

Середню квадратичну флюктуацію кількості фотонів розраховуємо за розподілом Гіббса з енергією поля $E_{\dots, N_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots}$ і в результаті

$$\begin{aligned} \langle (\widehat{\Delta \mathbf{P}})^2 \rangle &= \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar^2 k^2 / \left(4 \operatorname{sh}^2 \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2T} \right) \\ &\stackrel{V \rightarrow \infty}{=} 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \hbar^2 k^2 / \left(4 \operatorname{sh}^2 \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2T} \right) \\ &= V \frac{8}{\pi^2} \frac{T^5}{\hbar^3 c^5} \int_0^\infty \frac{x^4}{\operatorname{sh}^2 x} dx. \end{aligned}$$

Цей інтеграл дорівнює $\pi^4/30$ і остаточно

$$\langle (\widehat{\Delta \mathbf{P}})^2 \rangle = V \frac{4\pi^2}{15} \frac{T^5}{\hbar^3 c^5}.$$

В основному стані ($T = 0$) флюктуації повного імпульсу поля відсутні.

§ 60. Ефект Казимира

Іншим проявом існування нульових коливань поля є ефект Казимира (Г. Казимир, 1948 р.), суть якого полягає ось у чому. Якщо у вакуумі паралельно розмістити дві металеві пластини, то, внаслідок поляризації вакууму, між ними виникає притягання. Поставимо собі завдання розрахувати силу цього притягання. Спочатку знайдемо зміну густини енергії нульових коливань електромагнітного поля при введенні на віддалі a двох плоско-паралельних площин, які обмежують поле.

Почнімо з одновимірного випадку. Енергія нульових коливань у великому об'ємі періодичності $L \rightarrow \infty$

$$E_0 = \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2} = \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar\omega_k}{2} dk = \frac{L\hbar c}{2\pi} \int_0^{\infty} k dk.$$

Якщо поле обмежене в просторі між точками $x = 0$ та $x = a$, то векторний потенціал

$$A = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{a}} \sum_k \left(a_k e^{ikx} + a_k^* e^{-ikx} \right)$$

у цих точках дорівнює нулеві. З першої умови при $x = 0$ маємо $a_k + a_k^* = 0$, з урахуванням цього друга умова дає $\sin ka = 0$, тобто $k = \pi n/a$, $n = 1, 2, 3, \dots$ (від'ємні значення n не дають нових станів, а $n = 0$ дає $A = 0$ для всіх x). Фактично ми маємо розклад векторного потенціала $A = A(x)$ у ряд по повній ортонормованій системі хвильових функцій частинки в одновимірній прямокутній потенціальній ямі з безмежно високими стінками з §20.

Тепер енергія нульових коливань

$$E = \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\hbar c \pi}{2a} n.$$

Різниця густин енергій, яка є енергією поляризації вакууму,

$$\varepsilon = \frac{E}{a} - \frac{E_0}{L} = \frac{\hbar c \pi}{2a^2} \sum_{n=1}^{\infty} n - \frac{\hbar c}{2\pi} \int_0^{\infty} k dk.$$

Ця величина має назву енергії Казимира.

Для знаходження різниці двох розбіжних виразів в ε введемо під знаки суми та інтеграла обриваючу функцію, наприклад, $e^{-\nu k}$, і після розрахунку спрямуємо ν до нуля:

$$\varepsilon = \lim_{\nu \rightarrow 0} \left\{ \frac{\hbar c \pi}{2a^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\pi}{a} n \nu} n - \frac{\hbar c}{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-\nu k} k dk \right\}.$$

Елементарні обчислення дають:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \lim_{\nu \rightarrow 0} \left\{ \frac{\hbar c \pi}{2a^2} \frac{e^{-\frac{\pi}{a} \nu}}{\left(1 - e^{-\frac{\pi}{a} \nu}\right)^2} - \frac{\hbar c}{2\pi \nu^2} \right\} \\ &= \lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{\hbar c}{2\pi \nu^2} \left[\left(\frac{\frac{\pi}{2a} \nu}{\operatorname{sh} \frac{\pi}{2a} \nu} \right)^2 - 1 \right] = -\frac{\pi \hbar c}{24a^2}. \end{aligned}$$

Отже, для вимірності простору $D = 1$ енергія Казимира

$$\varepsilon = -\frac{\pi \hbar c}{24a^2}.$$

Від'ємний знак указує на те, що межі області, в якій локалізоване поле, притягуються із силою

$$F = \left| -\frac{d(\varepsilon a)}{da} \right| = \frac{\pi \hbar c}{24a^2}.$$

При обчисленні сум за n ліпше користуватись відомими формулами переходу від суми до інтеграла, наприклад, формулою Ейлера–Маклорена (див. Фихтенгольц Г. М. Курс дифференціального и інтегрального исчисления. М.: Наука, 1970. Т. II. С. 540–544):

$$\sum_{n=1}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx - \frac{f(0)}{2} - \frac{f'(0)}{12} + \frac{f'''(0)}{720} + \dots, \quad f(\infty) = 0.$$

При цьому інтегральні члени у виразі для ε скорочуються.

У нашому випадку $D = 1$ функція $f(n) = n$, $f(0) = 0$, $f'(0) = 1$, усі вищі похідні дорівнюють нулеві і ми приходимо до отриманого вище результату для енергії Казимира ε .

У тих випадках, коли функція $f(n)$ є неаналітичною в точці $n = 0$, використовують інші формули, наприклад, формулу Абеля–Плани:

$$\sum_{n=1}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx - \frac{1}{2} f(0) + i \int_0^{\infty} \frac{f(iz) - f(-iz)}{e^{2\pi z} - 1} dz.$$

Зрозуміло, що остаточні результати не залежать від того, які формули використовують.

Використаємо цю формулу для одновимірного випадку, коли $f(n) = n$. Маємо $[f(iz) - f(-iz)] = 2iz$, енергія

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -\frac{\hbar c \pi}{2a^2} \int_0^{\infty} \frac{2z}{e^{2\pi z} - 1} dz = -\frac{\hbar c \pi}{a^2} \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{x}{e^x - 1} dx \\ &= -\frac{\hbar c}{4\pi a^2} \zeta(2), \end{aligned}$$

де ζ – функція Рімана

$$\zeta(2) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}$$

(див. також стор. 184), і ми знову прийдемо до того ж результату для величини ε .

Для тривимірного випадку ($D = 3$)

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{1}{a} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \frac{\hbar c}{2} \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \\ &+ \frac{1}{a} \sum_{\alpha} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\hbar c}{2} \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + \left(\frac{\pi}{a} n\right)^2} \\ &- \sum_{\alpha} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \frac{\hbar c}{2} \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}. \end{aligned}$$

Ми виділили окремо член з $n = 0$, оскільки для нього немає підсумовування за індексом поляризації α . Справді, при $n = 0$ з умови поперечності поля випливає, що $k_x \mathbf{e}_{\mathbf{k},1} + k_y \mathbf{e}_{\mathbf{k},2} = 0$, і отже, маємо лише одну поляризацію. Інтегруємо спочатку в циліндричній

системі координат за хвильовими векторами k_x, k_y , а для підсумовування за n використовуємо формулу Ейлера–Маклорена, не зникаючий внесок дає член із $f'''(0)$. Отже,

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\hbar c}{2(2\pi)^2 a} \int_0^\infty 2\pi q^2 dq \\ &+ \frac{\hbar c}{(2\pi)^2 a} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty 2\pi q \sqrt{q^2 + \left(\frac{\pi}{a} n\right)^2} dq \\ &- \frac{\hbar c}{(2\pi)^3} 2 \int_0^\infty dk_z \int_0^\infty 2\pi q \sqrt{q^2 + k_z^2} dq, \end{aligned}$$

де нова змінна $q = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$, а інтегрування за кутовою змінною дає 2π . Уводимо обрізаючу функцію:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\nu \rightarrow 0} &= \frac{\hbar c}{4\pi a} \int_0^\infty q^2 e^{-\nu q} dq \\ &+ \frac{\hbar c}{2\pi a} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty q \sqrt{q^2 + \left(\frac{\pi}{a} n\right)^2} e^{-\nu \sqrt{q^2 + \left(\frac{\pi}{a} n\right)^2}} dq \\ &- \frac{\hbar c}{2\pi^2} \int_0^\infty dk_z \int_0^\infty q \sqrt{q^2 + k_z^2} e^{-\nu \sqrt{q^2 + k_z^2}} dq. \end{aligned}$$

Робимо заміну змінних інтегрування: в другому інтегралі $k = \sqrt{q^2 + (\pi n/a)^2}$, а в третьому — $k = \sqrt{q^2 + k_z^2}$. Після чого інтегруємо за k і застосуємо формулу Ейлера–Маклорена:

$$\varepsilon_{\nu \rightarrow 0} = \frac{\hbar c}{4\pi a} \int_0^\infty k^2 e^{-\nu k} dk + \frac{\hbar c}{2\pi a} \sum_{n=1}^\infty \int_{\pi n/a}^\infty k^2 e^{-\nu k} dk$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\hbar c}{2\pi^2} \int_0^\infty dk_z \int_{k_z}^\infty k^2 e^{-\nu k} dk \\
& \stackrel{\nu \rightarrow 0}{=} \frac{d^2}{d\nu^2} \frac{1}{\nu} \left\{ \frac{\hbar c}{4\pi a} + \frac{\hbar c}{2\pi a} \sum_{n=1}^\infty e^{-\nu \frac{\pi}{a} n} - \frac{\hbar c}{2\pi^2} \int_0^\infty dk_z e^{-\nu k_z} \right\} \\
& \stackrel{\nu \rightarrow 0}{=} \frac{d^2}{d\nu^2} \frac{1}{\nu} \left\{ \frac{\hbar c}{4\pi a} + \frac{\hbar c}{2\pi a} \left[\int_0^\infty e^{-\frac{\pi}{a} \nu n} dn - \frac{1}{2} + \frac{1}{12} \frac{\pi \nu}{a} \right. \right. \\
& \left. \left. - \frac{1}{720} \left(\frac{\pi \nu}{a} \right)^3 + \dots \right] - \frac{\hbar c}{2\pi^2} \int_0^\infty dk_z e^{-\nu k_z} \right\}.
\end{aligned}$$

Другий доданок в квадратних дужках $(-1/2)$ походить від члена $f(0)/2$ у формулі Ейлера–Маклорена. Наступні доданки, що позначені крапками в квадратних дужках, дають нульовий внесок при $\nu \rightarrow 0$, оскільки вони пропорційні п'ятому й вищим степеням ν . Як бачимо, інтегральні доданки скорочуються, і після взяття похідної за ν знаходимо, що:

$$\varepsilon = -\frac{\hbar c \pi^2}{720 a^4}, \quad D = 3,$$

а сила притягання між двома незарядженими паралельними провідними пластинами з розрахунку на одиницю площі

$$f = \frac{\hbar c \pi^2}{240 a^4}.$$

Аналогічні розрахунки для двовимірного випадку є тоншими: після інтегрування за k_x під знаком суми за n отримуємо функцію $n^2 \ln n$. Це вимагає застосування формули Абеля–Плани. Отже,

$$\begin{aligned}
\varepsilon &= \frac{\hbar c}{2\pi a} \int_{-\infty}^\infty dk_x \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{2} \sqrt{k_x^2 + \left(\frac{\pi}{a} n \right)^2} \\
& - \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^\infty dk_x \int_{-\infty}^\infty dk_y \frac{\hbar c}{2} \sqrt{k_x^2 + k_y^2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar c}{2\pi a} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dk_x \sqrt{k_x^2 + \left(\frac{\pi n}{a}\right)^2} \\
&\quad - \frac{\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{\infty} dk_y \int_0^{\infty} dk_x \sqrt{k_x^2 + k_y^2}.
\end{aligned}$$

Зауважуємо, що для двовимірного випадку маємо лише одну поляризацію. Крім того, при $n = 0$, внаслідок умови поперечності поле відсутнє. Тому функцію $f(n)$ під знаком суми за n у формулі Ейлера–Маклорена доозначуємо так: $f(0) = 0$. Цього можна досягнути також, домножуючи $f(n)$ на фактор $e^{-\nu'/n}$, $\nu' \rightarrow 0$. Спробуймо далі обійтись без обрізаючої функції і візьмімо інтеграл за k_x :

$$\begin{aligned}
\varepsilon &= \left\{ \frac{\hbar c}{2\pi a} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{k_x}{2} \sqrt{k_x^2 + \left(\frac{\pi n}{a}\right)^2} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{\pi n}{a}\right)^2 \ln \left| k_x + \sqrt{k_x^2 + \left(\frac{\pi n}{a}\right)^2} \right| \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{\infty} dk_y \left(\frac{k_x}{2} \sqrt{k_x^2 + k_y^2} + \frac{k_y^2}{2} \ln \left| k_x + \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \right| \right) \right\} \Bigg|_{k_x=0}^{k_x=\infty} \\
&= \lim_{k_x \rightarrow \infty} \left[\frac{\hbar c}{2\pi a} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{k_x^2}{2} + \frac{1}{4} \left(\frac{\pi n}{a}\right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\pi n}{a}\right)^2 \ln(2k_x) \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{\infty} dk_y \left(\frac{k_x^2}{2} + \frac{k_y^2}{4} + \frac{k_y^2}{2} \ln(2k_x) \right) \right] \\
&\quad - \left[\frac{\hbar c}{4\pi a} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\pi n}{a}\right)^2 \ln \left(\frac{\pi n}{a}\right) - \frac{\hbar c}{4\pi^2} \int_0^{\infty} dk_y k_y^2 \ln k_y \right].
\end{aligned}$$

Під знаком ліміту в першому доданку переходимо від підсумовування за n до інтегрування (згідно з формулою Ейлера–

Маклорена), і в результаті він скоротить інтегральний доданок (пам'ятаємо про наше доозначення $f(0) = 0$). Отже, внесок від верхньої межі інтегрування за k_x дорівнює нулеві. Для внеску від нижньої межі інтегрування ми не можемо користуватись формулою Ейлера-Маклорена внаслідок неаналітичності функції $f(n) = (\pi n/a)^2 \ln(\pi n/a)$ під знаком суми за n . Тому скористайтесь формулою Абеля-Плани. Ураховуючи те, що перший інтеграл з формули Абеля-Плани точно скорочує інтеграл за k_y у другій квадратній дужці, функція $f(0) = 0$, а

$$\begin{aligned} f(iz) - f(-iz) &= f(e^{i\pi/2}z) - f(e^{-i\pi/2}z) \\ &= \left(\frac{\pi}{a}e^{i\pi/2}z\right)^2 \ln\left(\frac{\pi}{a}e^{i\pi/2}z\right) - \left(\frac{\pi}{a}e^{-i\pi/2}z\right)^2 \ln\left(\frac{\pi}{a}e^{-i\pi/2}z\right) \\ &= -\left(\frac{\pi}{a}z\right)^2 i\pi, \end{aligned}$$

знаходимо, що

$$\varepsilon = -\frac{\hbar c}{4\pi a} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \pi \int_0^{\infty} \frac{z^2 dz}{e^{2\pi z} - 1}.$$

Далі робимо заміну змінної $x = 2\pi z$ і в результаті маємо

$$\varepsilon = -\frac{\hbar c}{32\pi a^3} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}.$$

Цей інтеграл є добре відомим і дорівнює $2\zeta(3)$, де ζ — функція Рімана

$$\zeta(3) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} = 1.202057\dots$$

Остаточоно

$$\varepsilon = -\frac{\hbar c \zeta(3)}{16\pi a^3}, \quad D = 2.$$

Розрахунки енергії Казимира можна провести в загальному випадку для D -вимірному простору. Читач ці розрахунки може легко зробити сам, використовуючи наведені вище прийоми.

Інтенсивне вивчення ефекту Казимира зумовлене тим, що були сподівання за його допомогою позбавитись іншої нерозв'язаної проблеми електродинаміки — стійкості електрона. Уважалось, що густина енергії електростатичного відштовхування

$$\varepsilon_{\text{ел}} = C \frac{e^2}{a^4}$$

(a — лінійні розміри області локалізації заряду, C — додатна стала величина, числове значення якої залежить від конфігурації цієї області й розподілу густини заряду) та енергія Казимира

$$\varepsilon = -C' \frac{\hbar c}{a^4},$$

яка виникає внаслідок існування граничної поверхні, разом дають від'ємне значення повної енергії. Це забезпечило б стійкість системи. Якби сума цих енергій дорівнювала нулеві (межа стійкості), то стала тонкої структури $e^2/\hbar c = C'/C$ була б величиною, що залежить лише від геометричних властивостей області локалізації заряду! У нашому Світі $C'/C \simeq 1/137$. Виявилось, однак, що, наприклад, для сфери діаметра a величина $C' = -0.17638$ є від'ємною, тобто для замкненої поверхні межі відштовхуються, а не притягуються, як у випадку двох паралельних пластин.

§ 61. Теорія випромінювання й поглинання світла

Розглянемо систему “атом плюс електромагнітне поле”. Під словом “атом”, залежно від конкретної задачі, будемо розуміти атом або молекулу в основному чи в збудженому станах, додатні та від'ємні йони атомів, молекул та їх сукупності. Зосередьмо увагу на взаємодії з полем одного з електронів атома, який відповідає за випромінювання та поглинання світла певної довжини хвилі. Цей електрон називають оптичним електроном. Повний оператор Гамільтона системи складається з суми гамільтоніана поля

$$\hat{H}_{ph} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar \omega_k \left(\hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha} + 1/2 \right),$$

гамільтоніана атома

$$\hat{H}_a = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U$$

та оператора взаємодії електрона з полем. Тут $\hat{\mathbf{p}}$ — оператор імпульсу електрона, m — його маса, U — потенціальна енергія взаємодії з ядром та іншими електронами.

Як відомо з класичної електродинаміки, “вмикання” електромагнітного поля з калібруванням $\varphi = 0$, $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ здійснюється заміною імпульсу зарядженої частинки на $\mathbf{p} - e\mathbf{A}/c$, де e — заряд частинки. Відповідно до цього у квантовій механіці оператор імпульсу частинки $\hat{\mathbf{p}}$ замінюємо на $\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c$ і гамільтоніан атома в зовнішньому електромагнітному полі (див. також §16)

$$\hat{H}'_a = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2 + U = \hat{H}_a + \hat{V},$$

де оператор взаємодії

$$\hat{V} = -\frac{e}{2mc} (\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}}\mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2.$$

З умови поперечності поля $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$, яка накладається на векторний потенціал, випливає, що оператори $\hat{\mathbf{p}}$ та \mathbf{A} комутують:

$$\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} = -i\hbar\nabla\mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\operatorname{div} \mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}.$$

Тому оператор взаємодії атома з полем

$$\hat{V} = -\frac{e}{mc} \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2.$$

Повний оператор Гамільтона атома й електромагнітного поля записуємо у вигляді

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

де

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{ph} + \hat{H}_a.$$

Будемо розглядати оператор \hat{V} як збурення, під дією якого відбуваються квантові переходи системи “атом плюс поле”.

Нехай маємо атом із вибраними двома станами $|1\rangle$ та $|2\rangle$ з відповідними енергіями E_1 і E_2 (див. рис. 52). Стан електромагнітного поля з енергією $E_{\dots, N_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots}$ задається хвильовою функцією $|\dots, N_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots\rangle$.

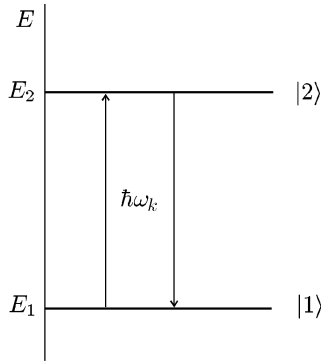


Рис. 52. Квантові переходи у “дворівневому” атомі.

Почнемо з квантового переходу, унаслідок якого випромінюється фотон із хвильовим вектором \mathbf{k} , поляризацією α і частотою $\omega_k = kc$. Отже, нехай атом знаходиться в стані $|2\rangle$. Початковий стан $|i\rangle$ системи з гамільтоніаном \hat{H}_0 описуємо добутком хвильових функцій атома й поля

$$|i\rangle = |2\rangle |\dots, N_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots\rangle,$$

а енергія

$$E_i^{(0)} = E_2 + E_{\dots, N_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots}.$$

Кінцевий стан

$$|f\rangle = |1\rangle |\dots, N'_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots\rangle,$$

$$E_f^{(0)} = E_1 + E_{\dots, N'_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots}.$$

Нас цікавитиме народження одного фотона, коли $N'_{\mathbf{k},\alpha} = N_{\mathbf{k},\alpha} + 1$, а всі інші числа фотонів $N'_{\mathbf{k}',\alpha'}$ залишаються тими ж, тому енергія

$$E_f^{(0)} = E_1 + E_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots} + \hbar\omega_k.$$

Це є так звані однофотонні переходи. Прикладом двофотонних переходів є процес розсіяння світла.

Імовірність квантового переходу за одиницю часу розраховуємо за загальною формулою з §56:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}).$$

Обчислюємо матричний елемент з урахуванням запису оператора векторного потенціалу поля \mathbf{A} через оператори породження і знищення фотонів:

$$\begin{aligned} \langle f | \hat{V} | i \rangle &= -\frac{e}{mc} \langle f | \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} | i \rangle + \frac{e^2}{2mc^2} \langle f | \mathbf{A}^2 | i \rangle, \\ \langle f | \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} | i \rangle &= \sum_{\mathbf{k}'\alpha'} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{k'} V}} \left[\langle 1 | e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k}',\alpha'} \hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle \right. \\ &\quad \times \langle \dots, N_{\mathbf{k},\alpha} + 1, \dots | \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'} | \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots \rangle \\ &\quad + \langle 1 | e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k}',\alpha'} \hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle \\ &\quad \left. \times \langle \dots, N_{\mathbf{k},\alpha} + 1, \dots | \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ | \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots \rangle \right]. \end{aligned}$$

Згідно з правилами дії операторів породження і знищення, маємо:

$$\langle \dots, N_{\mathbf{k},\alpha} + 1, \dots | \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'} | \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots \rangle = 0,$$

$$\langle \dots, N_{\mathbf{k},\alpha} + 1, \dots | \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ | \dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\alpha\alpha'} \sqrt{N_{\mathbf{k},\alpha} + 1}.$$

Тепер

$$\langle f | \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} | i \rangle = p_{12} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k}} (N_{\mathbf{k},\alpha} + 1),$$

$$p_{12} = \langle 1 | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle.$$

Із тих же правил дії операторів породження і знищення випливає, що в нашому випадку однофотонних переходів

$$\langle f | \mathbf{A}^2 | i \rangle = 0.$$

Для двофотонних переходів ця величина відмінна від нуля.

Із виразів для $E_f^{(0)}$ та $E_i^{(0)}$ знаходимо різницю

$$E_f^{(0)} - E_i^{(0)} = E_1 - E_2 + \hbar\omega_k.$$

Тепер, збираючи отримані вирази разом, для ймовірності квантового переходу за одиницю часу з випромінюванням фотона остаточно знаходимо

$$w_{i \rightarrow f}^{(+)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k} (N_{\mathbf{k},\alpha} + 1) |p_{12}|^2 \delta(E_1 - E_2 + \hbar\omega_k).$$

Переходимо до розгляду процесу поглинання світла в тому ж наближенні однофотонних переходів. Тепер початковий стан атома описується хвильовою функцією $|1\rangle$ й енергією E_1 , а поля — амплітудою $|\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\rangle$ та енергією $E_{\dots, N_{\mathbf{k},\alpha}, \dots}$. Хвильова функція кінцевого стану атома — $|2\rangle$, енергія — E_2 . Кінцевий стан поля задається хвильовою функцією $|\dots, N'_{\mathbf{k},\alpha}, \dots\rangle$ й енергією $E_{\dots, N'_{\mathbf{k},\alpha}, \dots}$, причому числа фотонів $N'_{\mathbf{k},\alpha} = N_{\mathbf{k},\alpha} - 1$, а решта чисел $N'_{\mathbf{k}',\alpha'}$ залишаються без змін. Результатом такого переходу буде зникнення фотона з частотою ω_k , хвильовим вектором \mathbf{k} , поляризацією α .

Опускаючи проміжні викладки, аналогічні до наведених вище, і беручи до уваги, що

$$\left| \langle 2 | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | 1 \rangle \right|^2 = \left| \langle 1 | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle \right|^2 = |p_{12}|^2,$$

запишемо остаточний результат для ймовірності квантового переходу за одиницю часу з поглинанням фотона

$$w_{i \rightarrow f}^{(-)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k} N_{\mathbf{k},\alpha} |p_{12}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_k).$$

Перш ніж розраховувати інтенсивності випромінювання і поглинання світла, розглянемо рівноважний стан системи “атом

плюс поле” з температурою T , який реалізується в моделі абсолютно чорного тіла.

Імовірність того, що атом знаходиться в станах $|1\rangle$ або $|2\rangle$, задається розподілом Больцмана:

$$\rho_1 = \frac{e^{-E_1/T}}{Z}, \quad \rho_2 = \frac{e^{-E_2/T}}{Z},$$

де статистична сума (сума станів)

$$Z = \sum_n e^{-E_n/T}.$$

У рівноважному стані кількості переходів “туди” і “назад” (тобто з випромінюванням і поглинанням фотона) повинні бути рівними:

$$\rho_2 w_{i \rightarrow f}^{(+)} = \rho_1 w_{i \rightarrow f}^{(-)}.$$

Це є так звана умова детального балансу. З урахуванням явних виразів для ймовірностей квантових переходів та при заміні чисел фотонів $N_{\mathbf{k},\alpha}$ на середні рівноважні значення $\bar{N}_{\mathbf{k},\alpha}$ ця умова дає

$$\rho_2(\bar{N}_{\mathbf{k},\alpha} + 1) = \rho_1 \bar{N}_{\mathbf{k},\alpha}$$

або

$$1 + 1/\bar{N}_{\mathbf{k},\alpha} = \rho_1/\rho_2,$$

$$1 + 1/\bar{N}_{\mathbf{k},\alpha} = e^{\frac{E_2 - E_1}{T}}.$$

Ураховуючи закон збереження енергії $E_2 - E_1 = \hbar\omega_k$, остаточно знаходимо явний вираз для середнього числа фотонів у рівноважному стані:

$$\bar{N}_{\mathbf{k},\alpha} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/T} - 1}$$

— формула Планка.

Повна середня енергія поля E без енергії вакууму E_0 дорівнює

$$\begin{aligned} E - E_0 &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \bar{N}_{\mathbf{k},\alpha} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} \frac{4\pi k^2 \hbar \omega_{\mathbf{k}}}{e^{\hbar \omega_{\mathbf{k}}/T} - 1} dk \\ &= \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega/T} - 1} d\omega, \end{aligned}$$

а розрахована на одиницю об'єму

$$\frac{E - E_0}{V} = \int_0^{\infty} u_{\omega}(T) d\omega,$$

де спектральна густина енергії випромінювання

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

Це і є та формула, яку вперше написав Макс Планк 19 жовтня 1900 року і навів її доведення 14 грудня 1900 року на засіданнях Німецького фізичного товариства. Для її доведення він змушений був припустити, що енергія випромінюється й поглинається квантами, а енергія одного кванта пропорційна до частоти, $\varepsilon = \hbar \omega$. Цю знамениту формулу Планка, так само як і айнштайнівську $E = mc^2$, знає тепер “будь-хто”.

Повну енергію поля отримуємо інтегруванням спектральної густини за всіма частотами:

$$\frac{E - E_0}{V} = \frac{\pi^2}{15c^3 \hbar^3} T^4$$

— закон Стефана–Больцмана.

Тепер обчислимо інтенсивності випромінювання та поглинання світла. Якщо знайдені ймовірності квантових переходів за одиницю часу $w_{i \rightarrow f}^{(\pm)}$ помножити на квант енергії $\hbar \omega_{\mathbf{k}}$ і підсумувати за всіма хвильовими векторами \mathbf{k} й поляризаціями α , то ми отримаємо, очевидно, кількість енергії, що випромінює (значок “+”) або

поглинає (значок “-”) атом за одиницю часу:

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} w_{i \rightarrow f}^{(\pm)} \hbar \omega_{\mathbf{k}} = \frac{dE}{dt}.$$

Перейдемо від підсумовування за \mathbf{k} до інтегрування, маючи на увазі граничний перехід $V \rightarrow \infty$:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \sum_{\alpha} w_{i \rightarrow f}^{(\pm)} \hbar \omega_{\mathbf{k}}.$$

Переходимо в інтегралі за хвильовими векторами до сферичної системи координат:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{\alpha} \int d\Omega \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} dk k^2 w_{i \rightarrow f}^{(\pm)} \hbar \omega_{\mathbf{k}},$$

$d\Omega$ — елемент тілесного кута. Визначимо тепер інтенсивність випромінювання (поглинання) світла $I_{\mathbf{k},\alpha}^{(\pm)}$ як кількість енергії із заданою поляризацією α , що випромінює (поглинає) атом за одиницю часу t в одиницю тілесного кута Ω :

$$I_{\mathbf{k},\alpha}^{(\pm)} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} dk k^2 w_{i \rightarrow f}^{(\pm)} \hbar \omega_{\mathbf{k}}.$$

Отже, інтенсивність випромінювання

$$I_{\mathbf{k},\alpha}^{(+)} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} dk k^2 \hbar \omega_{\mathbf{k}} \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \frac{2\pi \hbar c^2}{V \omega_{\mathbf{k}}} \\ \times (N_{\mathbf{k},\alpha} + 1) |p_{12}|^2 \delta(E_1 - E_2 + \hbar \omega_{\mathbf{k}}).$$

Завдяки δ -функції та з урахуванням того, що $k = \omega_{\mathbf{k}}/c$, інтегрування в цьому виразі виконуємо елементарно,

$$I_{\mathbf{k},\alpha}^{(+)} = \frac{e^2 \omega^2}{2\pi m^2 c^3} |p_{12}|^2 (N_{\mathbf{k},\alpha} + 1),$$

де частота переходу

$$\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}.$$

Аналогічно інтенсивність поглинання світла

$$I_{\mathbf{k},\alpha}^{(-)} = \frac{e^2\omega^2}{2\pi m^2 c^3} |p_{12}|^2 N_{\mathbf{k},\alpha}.$$

Поглинання світла відсутнє $I_{\mathbf{k},\alpha}^{(-)} = 0$, якщо кількість фотонів поля $N_{\mathbf{k},\alpha} = 0$, тобто якщо поле перебуває в основному стані. Випромінювання, однак, у цьому випадку існує і має назву спонтанного випромінювання, інтенсивність якого

$$I_{\mathbf{k},\alpha} = I_{\mathbf{k},\alpha}^{(+)} = \frac{e^2\omega^2}{2\pi m^2 c^3} |p_{12}|^2, \quad N_{\mathbf{k},\alpha} = 0.$$

Незважаючи на те, що в основному, тобто вакуумному, стані електромагнітного поля фотони відсутні, завдяки існуванню флюктуацій, середні квадратичні відхилення для напруженостей відмінні від нуля. Це забезпечує взаємодію електрона з полем, яка і є причиною спонтанних квантових переходів. Число $N_{\mathbf{k},\alpha}$ в інтенсивності випромінювання зумовлює індуковане випромінювання, завдяки якому працюють лазери — оптичні квантові генератори.

Повернімось до умови детального балансу. На перший погляд, вона забороняє існування атомних спектральних ліній поглинання чи випромінювання: адже атом поглинає й випромінює фотон із тією ж самою ймовірністю. Розгляньмо, наприклад, спектральні лінії поглинання атомів в атмосфері Сонця — так звані фраунгоферові лінії¹. Здавалось би, атоми атмосфери Сонця поглинають і тут же випромінюють фотони тої самої енергії. Насправді, унаслідок міжатомних взаємодій, виникає перерозподіл фотонів, що випромінюються, по всьому спектру. У цьому й полягає суть механізму утворення фраунгоферових ліній².

¹Йозеф Фраунгофер (1787–1826) — німецький фізик, який, самостійно здобувши освіту, вивчав спектри планет і Сонця, уперше застосував для їх вивчення дифракційні ґратки, пояснив наявність темних ліній у сонячному спектрі.

²Механізм утворення фраунгоферових ліній та їхню тонку структуру вивчав відомий український астрофізик Б. Т. Бабій (1936–1993), який працював на кафедрі теоретичної фізики та в Астрономічній обсерваторії Львівського університету.

§ 62. Електричне дипольне випромінювання. Правила відбору

Розглянемо докладніше отримані вирази для інтенсивностей випромінювання та поглинання світла. Для цього достатньо проаналізувати вираз для інтенсивності спонтанного випромінювання $I_{\mathbf{k},\alpha}$, у якому зосередимо увагу на матричному елементі p_{12} . Нас цікавитиме передусім ділянка довжин хвиль $\lambda \gtrsim 1000 \text{ \AA}$, яка охоплює й видиму частину спектра. Виявляється, що в цьому випадку вираз для p_{12} значно спрощується. Дійсно, хвильові функції, на яких обчислюються матричні елементи p_{12} , помітно відмінні від нуля на відстанях порядку розмірів атома $a \sim 1 \text{ \AA}$. Тому показник експоненти $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, яка входить у p_{12} , є малим:

$$\mathbf{k}\mathbf{r} \sim ka = \frac{2\pi}{\lambda}a \sim 10^{-3}.$$

Отже, ми маємо змогу розкласти експоненту в ряд:

$$e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 1 - i\mathbf{k}\mathbf{r} + \dots$$

У результаті

$$p_{12} = \langle 1 | (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle - i \langle 1 | (\mathbf{k}\mathbf{r}) (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle + \dots$$

Зрозуміло, що у випадку рентгенівського випромінювання, коли $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$, а $\mathbf{k}\mathbf{r} \sim 1$, необхідно розраховувати цей матричний елемент точно, не розкладаючи експоненту в ряд.

У цьому параграфі ми обмежимося лише першим доданком розкладу:

$$p_{12} = \langle 1 | \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}} | 2 \rangle.$$

Проведемо ряд простих перетворень із використанням відомих нам формул:

$$p_{12} = \langle 1 | \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}} | 2 \rangle = \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \langle 1 | \hat{\mathbf{p}} | 2 \rangle,$$

$$\langle 1 | \hat{\mathbf{p}} | 2 \rangle = \langle 1 | m \hat{\mathbf{r}} | 2 \rangle = \langle 1 | m \frac{\mathbf{r} \hat{H}_a - \hat{H}_a \mathbf{r}}{i\hbar} | 2 \rangle.$$

Скористаємось тим, що

$$\langle 1 | \mathbf{r} \hat{H}_a | 2 \rangle = \langle 1 | \mathbf{r} | 2 \rangle E_2,$$

а

$$\begin{aligned}\langle 1|\hat{H}_a\mathbf{r}|2\rangle &= \sum_n \langle 1|\hat{H}_a|n\rangle \langle n|\mathbf{r}|2\rangle = \sum_n E_n \langle 1|n\rangle \langle n|\mathbf{r}|2\rangle \\ &= \sum_n E_n \delta_{1,n} \langle n|\mathbf{r}|2\rangle = E_1 \langle 1|\mathbf{r}|2\rangle.\end{aligned}$$

Тому

$$\langle 1|\hat{\mathbf{p}}|2\rangle = \frac{m}{i\hbar}(E_2 - E_1)\langle 1|\mathbf{r}|2\rangle = \frac{m\omega}{i}\mathbf{r}_{12},$$

де матричний елемент оператора координати електрона

$$\mathbf{r}_{12} = \langle 1|\mathbf{r}|2\rangle.$$

Уведемо оператор дипольного моменту електрона

$$\mathbf{d} = e\mathbf{r}.$$

Отже, тепер

$$p_{12} = \frac{m\omega}{ie}\mathbf{d}_{12}\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha},$$

а інтенсивність спонтанного випромінювання

$$I_{\mathbf{k},\alpha} = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} |\mathbf{d}_{12}\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}|^2.$$

Ми бачимо, що вона залежить від електричного дипольного моменту електрона, тому таке випромінювання називають дипольним випромінюванням, а відповідні квантові переходи — дипольними переходами.

Розглянемо випромінювання, підсумоване за поляризаціями:

$$I_{\mathbf{k}} = \sum_{\alpha} I_{\mathbf{k},\alpha} = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} \{ |\mathbf{d}_{12}\mathbf{e}_{\mathbf{k},1}|^2 + |\mathbf{d}_{12}\mathbf{e}_{\mathbf{k},2}|^2 \}.$$

Уведемо напрямні косинуси відповідно до рис. 53, вибираючи вісь z уздовж \mathbf{k} :

$$I_{\mathbf{k}} = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} |\mathbf{d}_{12}|^2 (\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta).$$

Використаємо властивості напрямних косинусів (теорема Піфагора):

$$I_{\mathbf{k}} = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} |\mathbf{d}_{12}|^2 (1 - \cos^2 \theta),$$

де кут $\theta = (\widehat{\mathbf{k}, \mathbf{d}_{12}})$.

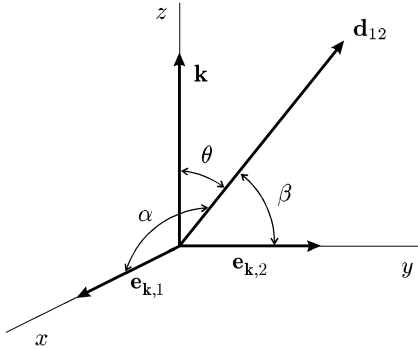


Рис. 53. Напрямні косинуси дипольного моменту \mathbf{d}_{12} .

Проінтегруємо цей вираз за кутами і знайдемо повне спонтанне випромінювання за одиницю часу.

$$I(\omega) = \int d\Omega I_{\mathbf{k}} = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} |\mathbf{d}_{12}|^2 \int d\Omega \sin^2 \theta = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} |\mathbf{d}_{12}|^2 \frac{8\pi}{3},$$

$$I(\omega) = \frac{4}{3} \frac{\omega^4}{c^3} |\mathbf{d}_{12}|^2.$$

Цей вираз виявляє повну аналогію з класичною формулою для інтенсивності дипольного випромінювання. У класичному виразі матричний елемент оператора дипольного моменту \mathbf{d}_{12} замінюється компонентою розкладу в ряд Фур'є класичного дипольного моменту частинки. Це цілком узгоджується з принципом відповідності Бора. Треба лише пам'ятати, що в класичному виразі числовий коефіцієнт, як правило, пишуть не $4/3$, а $2/3$, тому що в класичному розкладі частоти змінюються в межах $(-\infty, \infty)$, а в нашому випадку — від 0 до ∞ .

Як бачимо, характер випромінювання повністю визначається матричним елементом $\mathbf{d}_{12} = e\mathbf{r}_{12}$. Отже, випромінювання та поглинання світла можливі лише тоді, коли $\mathbf{r}_{12} \neq 0$. Зрозуміло, що він відмінний від нуля не для будь-яких станів $|1\rangle$ та $|2\rangle$. Сукупність умов, що накладаються на хвильові функції початкового й кінцевого станів для того, щоб матричний елемент \mathbf{r}_{12} не дорівнював нулеві, називають правилами відбору дипольних переходів.

Займемось тепер цими правилами. Почнемо з найпростішого випадку одновимірного гармонічного осцилятора. Розрахуємо матричний елемент координати $x_{12} = \langle 1|x|2\rangle$, де $|1\rangle = |n\rangle$, $|2\rangle = |n'\rangle$ — осциляторні хвильові функції. Використаємо зображення операторів породження та знищення з осциляторної задачі:

$$x_{12} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n|\hat{b}^+ + \hat{b}|n'\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left\{ \sqrt{n'+1}\delta_{n,n'+1} + \sqrt{n'}\delta_{n,n'-1} \right\}.$$

Отже, $x_{12} \neq 0$ лише за умови, що

$$n' = n \pm 1,$$

тобто переходи можливі лише між сусідніми рівнями.

Тепер сформулюємо правило відбору для випадку, коли електрон рухається в центрально-симетричному полі. Нехай хвильові функції

$$|1\rangle = |n, l, m\rangle = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi),$$

$$|2\rangle = |n', l', m'\rangle = R_{n',l'}(r)Y_{l',m'}(\theta, \varphi).$$

Обчислимо матричний елемент

$$p_{12} = \langle 1|\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}|2\rangle = \frac{m\omega}{i}\langle 1|\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r}|2\rangle = \frac{m\omega}{i}\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r}_{12}.$$

Розглянемо спочатку квант, що поляризований уздовж осі z (рис. 54):

$$p_{12} = \frac{m\omega}{i}z_{12}.$$

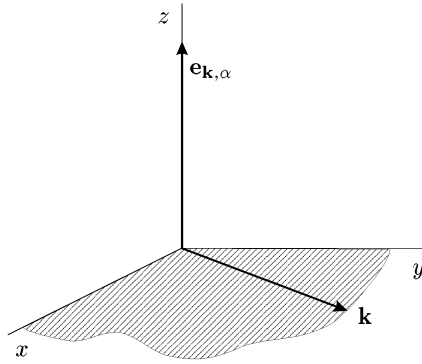


Рис. 54. Вектори $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$ та \mathbf{k} для лінійної поляризації світла.

Тепер маємо

$$\begin{aligned}
 z_{12} &= \langle 1|z|2 \rangle = \langle n, l, m | r \cos \theta | n', l', m' \rangle \\
 &= \int_0^\infty r^2 R_{n,l}(r) r R_{n',l'}(r) dr \\
 &\times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{l',m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\varphi d\theta \\
 &= R \int_0^{2\pi} \frac{e^{-im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{im'\varphi}}{\sqrt{2\pi}} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta \Theta_{l,m}(\theta) \cos \theta \Theta_{l',m'}(\theta) d\theta.
 \end{aligned}$$

Тут через R скорочено позначено радіальну частину матричного елемента

$$R = \int_0^\infty r^2 R_{n,l}(r) r R_{n',l'}(r) dr,$$

яка відмінна від нуля при довільних значеннях квантових чисел і може бути розрахована для конкретних випадків. Використаємо властивість сферичних функцій

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{l,m}(\theta),$$

$$\Theta_{l,m}(\theta) = (-)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta),$$

яку неважко перевірити за допомогою явних виразів для приєднаних поліномів Лежандра:

$$\cos \theta \Theta_{l,m}(\theta) = A_{l,m} \Theta_{l-1,m}(\theta) + B_{l,m} \Theta_{l+1,m}(\theta),$$

де

$$A_{l,m} = \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}},$$

$$B_{l,m} = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}.$$

Скористаємось умовою ортогональності сферичних функцій і отримаємо

$$z_{12} = R \delta_{m',m} (A_{l,m} \delta_{l-1,l'} + B_{l,m} \delta_{l+1,l'}).$$

Звідси випливає, що $z_{12} \neq 0$ за умови

$$m' = m, \quad l' = l \pm 1.$$

Нехай тепер фотон випромінюється в напрямку осі z , тоді вектори $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$ лежать у площині xy . Розглянемо випадок циркулярно поляризованого світла, одиничні вектори поляризації якого $\mathbf{e}_{\mathbf{k},+}$ та $\mathbf{e}_{\mathbf{k},-}$ визначаються формулою:

$$\mathbf{e}_{\mathbf{k},\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},1} \pm i \mathbf{e}_{\mathbf{k},2}),$$

одиничні вектори $\mathbf{e}_{\mathbf{k},1}$ та $\mathbf{e}_{\mathbf{k},2}$ напрямлені вздовж осей x та y відповідно. Знак “-”, коли x -компонента випереджує y -компоненту за фазою на $\pi/2$ (тобто y -компонента має множник $e^{-i\pi/2} = -i$), відповідає лівій круговій поляризації: з кінця вектора \mathbf{k} , напрямленого вздовж осі z , поворот від x до y піде проти годинникової стрілки. Знак “+” відповідає правій круговій поляризації, в цьому випадку x -компонента відстає від y -компоненти на $\pi/2$. Зауважимо, що, коли одиничні вектори поляризації є комплексними

величинами, то у векторному потенціалі \mathbf{A} оператор $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}$ супроводжується множителем $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$, а оператор $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+$ — множителем $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}^*$. В остаточних виразах це приведе лише до заміни в матричному елементі p_{12} вектора $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$ на $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}^*$.

Тепер нас цікавить матричний елемент

$$\begin{aligned} \langle 1|\mathbf{e}_{\mathbf{k},\pm\mathbf{r}}|2\rangle &= \langle 1\left|\frac{x \pm iy}{\sqrt{2}}\right|2\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle 1|r \sin \theta \cos \varphi \pm ir \sin \theta \sin \varphi|2\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle n, l, m|r e^{\pm i\varphi} \sin \theta|n', l', m'\rangle \\ &= \frac{R}{\sqrt{2}} \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{e^{-im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi} \frac{e^{im'\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\pi \sin \theta \Theta_{l,m}(\theta) \sin \theta \Theta_{l',m'}(\theta) d\theta \\ &= \frac{R}{\sqrt{2}} \delta_{m',m\mp 1} \int_0^\pi \sin \theta \Theta_{l,m}(\theta) \sin \theta \Theta_{l',m'}(\theta) d\theta. \end{aligned}$$

Далі з властивості

$$\sin \theta \Theta_{l,m}(\theta) = A'_{l,m} \Theta_{l-1,m-1}(\theta) + B'_{l,m} \Theta_{l+1,m-1}(\theta),$$

$$A'_{l,m} = \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}},$$

$$B'_{l,m} = -\sqrt{\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}$$

та умови ортогональності функцій $\Theta_{l,m}(\theta)$ отримуємо, що

$$\langle 1|\mathbf{e}_{\mathbf{k},+\mathbf{r}}|2\rangle = \frac{R}{\sqrt{2}} \delta_{m',m-1} (A'_{l,m} \delta_{l-1,l'} + B'_{l,m} \delta_{l+1,l'}).$$

Аналогічно з

$$\sin \theta \Theta_{l',m'}(\theta) = A'_{l',m'} \Theta_{l'-1,m'-1}(\theta) + B'_{l',m'} \Theta_{l'+1,m'-1}(\theta)$$

маємо:

$$\langle 1 | \mathbf{e}_{\mathbf{k}, -\mathbf{r}} | 2 \rangle = \frac{R}{\sqrt{2}} \delta_{m', m+1} (A'_{l', m'} \delta_{l, l'-1} + B'_{l', m'} \delta_{l, l'+1}).$$

Звідси випливають умови, за яких матричний елемент $p_{12} \neq 0$:

$$m' = m \pm 1, \quad l' = l \pm 1.$$

Зведемо тепер разом одержані правила відбору для лінійної та циркулярної поляризацій у наближенні дипольних переходів:

$$m' = m, m \pm 1, \quad l' = l \pm 1,$$

$$\Delta m = 0, \pm 1, \quad \Delta l = \pm 1.$$

Зміна магнітного квантового числа Δm є простим свідченням закону збереження проекції моменту імпульсу системи “атом плюс поле” в процесах випромінювання та поглинання світла. Власний момент кількості руху фотона дорівнює \hbar . При випромінюванні лінійно поляризованого світла з атома виноситься момент кількості руху з нульовою проекцією на вісь z , $\Delta m = 0$: фотон поширюється в площині xy . Для колової поляризації проекція моменту імпульсу фотона на вісь z дорівнює $\pm \hbar$ і відповідно до цього змінюється проекція моменту кількості руху атома.

Квантові переходи, які підкоряються правилам відбору, називаються дозволеними. Якщо правило відбору не виконується, то електричне дипольне випромінювання відсутнє, а відповідні квантові переходи називають забороненими. Урахування наступних членів розкладу в матричному елементі p_{12} може зробити такі переходи можливими.

Правила відбору пов'язані з симетрією задачі, і зокрема з парністю хвильових функцій, яка для центрального поля визначається орбітальним квантовим числом l . Наприклад, якщо початковий і кінцевий стани є сферично-симетричними, то матричний елемент p_{12} тотожно рівний нулеві. Справді, при інтегруванні по \mathbf{r} в точному виразі для p_{12} (див. попередній параграф) направимо вісь z уздовж вектора поляризації $\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \alpha}$. При цьому $\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \alpha} \hat{\mathbf{p}} | 2 \rangle$ буде непарною функцією z , а стан $| 1 \rangle$ — парною. Фаза $(\mathbf{k}\mathbf{r})$ експоненти в p_{12} не залежить від z , оскільки хвильовий вектор \mathbf{k} є перпендикулярним до вектора поляризації $\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \alpha}$. Тому загалом підінтегральний

вираз у p_{12} буде непарною функцією z й інтеграл дорівнює нулеві. Переходи між такими станами строго заборонені. Зняти цю заборону можна, хіба що враховуючи вищі наближення для ймовірностей квантових переходів, а також враховуючи в операторі збурення \hat{V} член, пропорційний до квадрата векторного потенціалу \mathbf{A} .

§ 63. Електричні квадрупольні та магнітні дипольні переходи

Якщо в дипольному наближенні випромінювання відсутнє, необхідно враховувати наступні члени розкладу матричного елемента p_{12} :

$$p_{12} = -i\langle 1 | (\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle.$$

Розглянемо вираз

$$[\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}[\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}}]] = \mathbf{r}(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) - (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})\hat{\mathbf{p}},$$

ми розписали його за правилом розкриття подвійного векторного добутку. Помножимо цей вираз скалярно на хвильовий вектор \mathbf{k} ,

$$(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) = (\mathbf{k}[\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}[\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}}]]) + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}),$$

і використаємо означення оператора орбітального моменту кількості руху:

$$(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) = ([\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{L}}]\mathbf{k}) + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}),$$

або після циклічної перестановки операторів у мішаному добутку

$$(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) = ([\mathbf{k}\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}]\hat{\mathbf{L}}) + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}).$$

Отже, матричний елемент

$$p_{12} = -ik\langle 1 | (\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{L}}) | 2 \rangle - i\langle 1 | (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}) | 2 \rangle,$$

де

$$\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha} = \frac{1}{k}[\mathbf{k}\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}]$$

— одиничний вектор, що напрямлений перпендикулярно до площини, утвореної векторами \mathbf{k} та $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$. Перетворимо тепер другий доданок у виразі для p_{12} . Передусім маємо

$$(\mathbf{k}\hat{p})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r}) = (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{p}) - i\hbar(\mathbf{k}\nabla)(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r}).$$

Оскільки вектори \mathbf{k} та $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$ взаємно перпендикулярні, то

$$(\mathbf{k}\nabla)(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r}) = (\mathbf{k}\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}) = 0,$$

і отже, оператори, складені зі скалярних добутків, що входять у досліджуваний вираз, комутують між собою:

$$(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{p}) = (\mathbf{k}\hat{p})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r}).$$

Поставимо собі за мету позбутись у матричному елементі p_{12} оператора імпульсу \hat{p} так, як це ми зробили в дипольному наближенні. Для цього розглянемо такий комутатор:

$$[(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{kr}), \hat{H}_a] = (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{kr})\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{\hat{p}^2}{2m}(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{kr}),$$

нагадаємо, що \hat{H}_a — це атомний гамільтоніан. Розкриємо дію оператора \hat{p}^2 в другому члені:

$$\begin{aligned} & \hat{p}^2(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{kr}) \\ &= \hat{p}\{-i\hbar[\nabla(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})](\mathbf{kr}) + (-i\hbar)(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})\nabla(\mathbf{kr}) + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{kr})\hat{p}\} \\ &= \hat{p}\{-i\hbar\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{kr}) - i\hbar(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})\mathbf{k} + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{kr})\hat{p}\} \\ &= (-i\hbar)^2(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{k}) - i\hbar(\mathbf{kr})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{p}) + (-i\hbar)^2(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{k}) \\ &\quad - i\hbar(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{p}) - i\hbar(\mathbf{kr})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{p}) - i\hbar(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{p}) + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{kr})\hat{p}^2. \end{aligned}$$

Отже, наш комутатор

$$2m[(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{kr}), \hat{H}_a] = 2i\hbar(\mathbf{kr})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{p}) + 2i\hbar(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{p})$$

або

$$-\frac{im}{\hbar}[(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{kr}), \hat{H}_a] = (\mathbf{kr})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{p}) + (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{p}).$$

Перед цим ми мали

$$(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}) = (\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) - (\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{L}})k,$$

тому

$$(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) = -\frac{im}{2\hbar}[(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r}), \hat{H}_a] + \frac{k}{2}(\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{L}).$$

Тепер

$$\langle 1|(\mathbf{k}\mathbf{r})(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}})|2\rangle = -\frac{im\hbar}{2\hbar}\omega\langle 1|(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r})|2\rangle + \frac{k}{2}(\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{L}_{12}),$$

де матричний елемент моменту імпульсу

$$\mathbf{L}_{12} = \langle 1|\hat{\mathbf{L}}|2\rangle.$$

Ми пам'ятаємо (і це вже неодноразово обчислювали), що для будь-якого оператора

$$\begin{aligned} \langle 1|[\hat{f}, \hat{H}]|2\rangle &= \langle 1|\hat{f}\hat{H} - \hat{H}\hat{f}|2\rangle = \langle 1|\hat{f}\hat{H}|2\rangle - \langle 1|\hat{H}\hat{f}|2\rangle \\ &= E_2\langle 1|\hat{f}|2\rangle - E_1\langle 1|\hat{f}|2\rangle = \hbar\omega\langle 1|\hat{f}|2\rangle, \\ \omega &= \frac{E_2 - E_1}{\hbar}. \end{aligned}$$

Остаточно, з урахуванням того, що $k = \omega/c$, знаходимо:

$$p_{12} = -\frac{m\omega}{2}\langle 1|(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r})|2\rangle - \frac{i\omega}{2c}(\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{L}_{12}).$$

Тепер у p_{12} справді явно не входить оператор імпульсу, а перший доданок можна переписати через оператор електричного квадрупольного моменту

$$Q_{\mu\nu} = e(3x^\mu x^\nu - r^2\delta_{\mu\nu}),$$

де e — заряд електрона, x^μ — компоненти радіус-вектора \mathbf{r} , індекси $\mu, \nu = 1, 2, 3$, $x^1 = x$, $x^2 = y$, $x^3 = z$. Справді,

$$\langle 1|(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{r})(\mathbf{k}\mathbf{r})|2\rangle = \sum_{\mu,\nu} e_{\mathbf{k},\alpha}^\mu k^\nu \langle 1|x^\mu x^\nu|2\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\mu,\nu} e_{\mathbf{k},\alpha}^{\mu} k^{\nu} \frac{1}{3} \langle 1 | 3x^{\mu} x^{\nu} - r^2 \delta_{\mu\nu} | 2 \rangle \\
&+ \sum_{\mu,\nu} e_{\mathbf{k},\alpha}^{\mu} k^{\nu} \delta_{\mu\nu} \frac{\langle 1 | r^2 | 2 \rangle}{3} = \frac{1}{3e} \sum_{\mu,\nu} e_{\mathbf{k},\alpha}^{\mu} k^{\nu} \langle 1 | Q_{\mu\nu} | 2 \rangle \\
&+ \frac{\langle 1 | r^2 | 2 \rangle}{3} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{k}) = \frac{1}{3e} \sum_{\mu,\nu} e_{\mathbf{k},\alpha}^{\mu} k^{\nu} \langle 1 | Q_{\mu\nu} | 2 \rangle,
\end{aligned}$$

адже умова поперечності поля вимагає, як ми знаємо, щоб $(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{k}) = 0$, $e_{\mathbf{k},\alpha}^{\mu}$ — компоненти вектора $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$. Уведемо вектор \mathbf{Q} з компонентами

$$Q_{\nu} = \sum_{\mu} e_{\mathbf{k},\alpha}^{\mu} Q_{\mu\nu},$$

і тепер

$$\frac{m\omega}{2} \langle 1 | (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{r}) (\mathbf{k} \mathbf{r}) | 2 \rangle = \frac{m\omega}{6e} (\mathbf{k} \mathbf{Q}_{12}) = \frac{m\omega^2}{6ce} (\mathbf{i}_{\mathbf{k}} \mathbf{Q}_{12}),$$

де $\mathbf{i}_{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k$.

Другий член у p_{12} запишемо через оператор магнітного дипольного моменту, який позначимо³ через $\hat{\boldsymbol{\mu}}$. Нагадаємо гіромагнітний зв'язок між $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ та оператором орбітального моменту імпульсу через магнетон Бора $\mu_B = |e|/2mc$:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\mu_B \hat{\mathbf{L}} = \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{L}}.$$

Остаточно, якщо врахувати і перший член розкладу в p_{12} , який ми дослідили в попередньому параграфі, знаходимо:

$$p_{12} = -im\omega (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{r}_{12}) - \frac{im\omega}{e} (\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha} \boldsymbol{\mu}_{12}) - \frac{m\omega}{6e} \sum_{\mu\nu} e_{\mathbf{k},\alpha}^{\mu} k^{\nu} \langle 1 | Q_{\mu\nu} | 2 \rangle.$$

³Ми не будемо плутати позначення оператора магнітного дипольного моменту зі щойно введеними індексами електричного квадрупольного моменту. Між іншим, середньовічні індійські математики в рівняннях, що мали кілька невідомих, відрізняли їх за допомогою різних фарб.

Цим виразом визначається інтенсивність спонтанного випромінювання:

$$I_{\mathbf{k},\alpha} = \frac{e^2\omega^2}{2\pi m^2 c^3} |p_{12}|^2.$$

Перший член у p_{12} відповідає за електричне дипольне випромінювання: у цьому випадку скорочено говорять про $E1$ -переходи. Другий доданок визначає магнітне дипольне випромінювання: $M1$ -переходи. Нарешті, третій доданок відповідає за електричне квадрупольне випромінювання, або за $E2$ -переходи. Наступні члени розкладу величини p_{12} творять вищі електричні та магнітні мультипольні переходи.

Інтенсивність магнітного дипольного випромінювання

$$I_{M1}(\mathbf{k}, \alpha) = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} |\boldsymbol{\mu}_{12}|^2 \cos^2 \theta,$$

де θ — кут між вектором $\boldsymbol{\mu}_{12}$ та одиничним вектором $\mathbf{n}_{\mathbf{k},\alpha}$. Проінтегрована за всіма кутами та підсумована за всіма поляризаціями інтенсивність

$$I_{M1} = \frac{4}{3} \frac{\omega^4}{c^3} |\boldsymbol{\mu}_{12}|^2.$$

Інтенсивність квадрупольного випромінювання, через наявність множника $k^\nu \sim \omega/c$, пропорційна до $1/c^5$, її кутова залежність є складною. Ми не будемо аналізувати цієї залежності⁴.

Переходимо до правил відбору. Почнімо з магнітних дипольних переходів. Спрямуємо оператор $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ вздовж осі z . Матричний елемент на хвильових функціях у центрально-симетричному

⁴Спосіб інтегрування за кутами величин, складених із декількох скалярних добутків, наведено в Прикладі 1 до цього параграфа. Виявляється, що інтегрування за кутами інтенсивності $I_{\mathbf{k},\alpha} \sim |p_{12}|^2$ залишає лише внески від квадратів тих трьох доданків у виразі p_{12} , які виписані в тексті цього параграфа, а перехресні члени обертає в нуль. Отже, усереднення за кутами інтенсивності випромінювання дорівнює адитивній сумі $E1$ -, $M1$ - та $E2$ -переходів. Однак назагал так не є, і зокрема, при врахуванні наступного члена розкладу величини p_{12} інтегрування за кутами залишає в інтенсивності його перехресний внесок з $E1$ -дипольним членом — це так зване анапольне (тобто не мультипольне) випромінювання з інтенсивністю $\sim 1/c^5$.

полі

$$\begin{aligned}
 \mu_{12}^z &= \langle n', l', m' | \hat{\mu}_z | n, l, m \rangle \\
 &= \mu_B \langle n', l', m' | \hat{L}_z | n, l, m \rangle \\
 &= \mu_B \hbar m \delta_{m', m} \delta_{l', l} \delta_{n', n}.
 \end{aligned}$$

Отже, ці переходи йдуть без зміни квантових чисел n, l, m — це так звані безвипромінювальні переходи. Для μ_{12}^x та μ_{12}^y матимемо зміни магнітного квантового числа на одиницю, $m' = m \pm 1$. Дійсно,

$$\begin{aligned}
 \mu_{12}^x &= \langle n', l', m' | \hat{\mu}_x | n, l, m \rangle = \mu_B \langle n', l', m' | \hat{L}_x | n, l, m \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \mu_B \langle n', l', m' | \hat{L}^+ + \hat{L}^- | n, l, m \rangle \\
 &= \frac{\hbar}{2} \mu_B \delta_{n', n} \delta_{l', l} \left\{ \delta_{m', m+1} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \right. \\
 &\quad \left. + \delta_{m', m-1} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \right\}.
 \end{aligned}$$

Аналогічно

$$\begin{aligned}
 \mu_{12}^y &= \frac{\hbar}{2i} \mu_B \delta_{n', n} \delta_{l', l} \left\{ \delta_{m', m+1} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \right. \\
 &\quad \left. - \delta_{m', m-1} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \right\}.
 \end{aligned}$$

Ми використали тут із §33 вирази для матричних елементів операторів \hat{L}^\pm .

Тепер займемось електричними квадрупольними переходами. У порівнянні з електричними дипольними переходами їхня ймовірність на декілька порядків менша, тому що їх породжують у p_{12} старші члени розкладу експоненти за величиною $\mathbf{kr} \sim ka$. Оскільки для видимої ділянки спектра $ka = 2\pi a/\lambda \sim 10^{-3}$, то відношення інтенсивностей квадрупольного випромінювання та дипольного за порядком величини становить 10^{-6} . Отже, “квадрупольна” спектральна лінія є значно слабшою за “дипольну”. Якщо збуджений атом знаходиться в стані, з якого дипольні переходи

заборонені, то його час життя в цьому стані є значним і може тривати 10^{-2} сек. Такі стани називають метастабільними. Перехід із цих станів на основний може відбуватись за рахунок зіткнень між частинками, коли правила відбору є іншими. Зазначимо, що знайдені тут правила відбору сформульовані для переходів, спричинених взаємодією тільки з електромагнітним полем.

Для встановлення правил відбору квадрупольного випромінювання⁵ розрахуємо матричний елемент, наприклад, оператора Q_{xy} :

$$\begin{aligned} \langle 1|Q_{xy}|2\rangle &= 3e\langle n', l', m'|xy|n, l, m\rangle \\ &= 3e\langle n', l', m'|r \sin \theta \cos \varphi \ r \sin \theta \sin \varphi|n, l, m\rangle \\ &= 3eR \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} \cos \varphi \sin \varphi e^{im\varphi} \frac{d\varphi}{2\pi} \\ &\times \int_0^\pi \Theta_{l',m'}(\theta) \sin^2 \theta \Theta_{l,m}(\theta) \sin \theta \ d\theta, \end{aligned}$$

де радіальний інтеграл

$$R = \int_0^\infty R_{n',l'}(r)r^2 R_{n,l}(r)r^2 dr$$

не дорівнює нулеві при будь-яких значеннях квантових чисел. Інтеграл за азимутальним кутом обчислюємо елементарно:

$$\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} \sin 2\varphi e^{im\varphi} \frac{d\varphi}{2\pi} = \frac{1}{4i} (\delta_{m',m+2} - \delta_{m',m-2}).$$

Отже, наш матричний елемент відмінний від нуля за умови, що $m' = m \pm 2$. Щодо зміни орбітального квантового числа, то ми використаємо рекурентні співвідношення для функцій $\Theta_{l,m} = \Theta_{l,m}(\theta)$ з попереднього параграфу.

⁵Правила відбору для квадрупольних переходів установив відомий польський учений В. Рубінович (1889–1974), який працював у Львові і в 1937–1941 роках завідував кафедрою теоретичної фізики Львівського університету.

Для випадку $m' = m - 2$ маємо

$$\begin{aligned}
 \sin^2 \theta \Theta_{l,m}(\theta) &= \sin \theta (A'_{l,m} \Theta_{l-1,m-1} + B'_{l,m} \Theta_{l+1,m-1}) \\
 &= A'_{l,m} (A'_{l-1,m-1} \Theta_{l-2,m-2} + B'_{l-1,m-1} \Theta_{l,m-2}) \\
 &+ B'_{l,m} (A'_{l+1,m-1} \Theta_{l,m-2} + B'_{l+1,m-1} \Theta_{l+2,m-2}) \\
 &= A'_{l,m} A'_{l-1,m-1} \Theta_{l-2,m-2} + (A'_{l,m} B'_{l-1,m-1} \\
 &+ B'_{l,m} A'_{l+1,m-1}) \Theta_{l,m-2} + B'_{l,m} B'_{l+1,m-1} \Theta_{l+2,m-2}.
 \end{aligned}$$

Аналогічно для $m' = m + 2$

$$\begin{aligned}
 \sin^2 \theta \Theta_{l',m'}(\theta) &= A'_{l',m'} A'_{l'-1,m'-1} \Theta_{l'-2,m'-2} \\
 &+ (A'_{l',m'} B'_{l'-1,m'-1} + B'_{l',m'} A'_{l'+1,m'-1}) \Theta_{l',m'-2} \\
 &+ B'_{l',m'} B'_{l'+1,m'-1} \Theta_{l'+2,m'-2}.
 \end{aligned}$$

Тепер інтегруємо у виразі для матричного елемента $Q_{x,y}$ за кутом θ і враховуємо ортогональність функцій $\Theta_{l,m}(\theta)$:

$$\begin{aligned}
 \langle 1|Q_{xy}|2\rangle &= \frac{3eR}{4i} \{ \delta_{m',m+2} [A'_{l',m'} A'_{l'-1,m'-1} \delta_{l,l'-2} \\
 &+ (A'_{l',m'} B'_{l'-1,m'-1} + B'_{l',m'} A'_{l'+1,m'-1}) \delta_{l,l'} \\
 &+ B'_{l',m'} B'_{l'+1,m'-1} \delta_{l,l'+2}] - \delta_{m',m-2} [A'_{l,m} A'_{l-1,m-1} \delta_{l',l-2} \\
 &+ (A'_{l,m} B'_{l-1,m-1} + B'_{l,m} A'_{l+1,m-1}) \delta_{l',l} \\
 &+ B'_{l,m} B'_{l+1,m-1} \delta_{l',l+2}] \}.
 \end{aligned}$$

Таким чином, знаходимо, що у випадку “ $xу$ -квадрупольного випромінювання” правила відбору є такими:

$$m' = m \pm 2, \quad l' = l, \quad l' = l \pm 2.$$

Легко переконатись, що для “ xz ”- та “ yz ”-випромінювання зміна квантового числа m' можлива лише на одиницю, оскільки координата $z = r \cos \theta$ не залежить від кутової змінної φ : $m' = m \pm 1$,

а $l' = l \pm 2$. З цієї ж причини для “ zz ”-компоненти $m' = m$, а $l' = l$, $l \pm 2$. Перебираючи всі компоненти тензора $Q_{\mu\nu}$, остаточно знаходимо правила відбору для електричних квадрупольних переходів:

$$m' = m, \quad m \pm 1, \quad m \pm 2;$$

$$l' = l, \quad l \pm 2,$$

причому коли $l' = 0$, то $l \neq 0$, і навпаки. Тобто $0' \rightarrow 0$ переходи заборонені, і про це йшла мова в попередньому параграфі.

Приклад 1. Усереднення за кутами.

Розглянемо

$$\int e^{(\mathbf{eA})} d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{A \cos \theta} \sin \theta d\theta = 2\pi \int_{-1}^1 e^{xA} dx = 4\pi \frac{\text{sh}A}{A},$$

де \mathbf{e} — одиничний вектор, \mathbf{A} — довільний незалежний вектор. Розкладемо експоненту й синус гіперболічний у ряд та прирівняємо в лівій і правій частинах члени з однаковими степенями вектора \mathbf{A} :

$$\sum_{n=0}^{\infty} \int \frac{(\mathbf{eA})^n}{n!} d\Omega = 4\pi \sum_{k=0}^{\infty} \frac{A^{2k}}{(2k+1)!}.$$

Звідси випливає:

$$\int (\mathbf{eA})^{2n+1} d\Omega = 0,$$

$$\int \frac{(\mathbf{eA})^{2n}}{(2n)!} d\Omega = 4\pi \frac{A^{2n}}{(2n+1)!}.$$

Або

$$\int (\mathbf{eA})^{2n} d\Omega = \frac{4\pi}{2n+1} A^{2n}.$$

Із цього виходить ще низка цікавих рівностей. Справді, нехай $\mathbf{A} = \sum_{i \geq 1} \mathbf{A}_i$, де \mathbf{A}_i — незалежні вектори:

$$\int \left[\sum_{i \geq 1} (\mathbf{eA}_i) \right]^{2n} d\Omega = \frac{4\pi}{2n+1} \left[\sum_{i \geq 1} \sum_{j \geq 1} (\mathbf{A}_i \mathbf{A}_j) \right]^n.$$

Зокрема,

$$n = 0, \quad \int d\Omega = 4\pi,$$

$$n = 1, \quad \int (\mathbf{eA}_i)(\mathbf{eA}_j) d\Omega = \frac{4\pi}{3} (\mathbf{A}_i \mathbf{A}_j).$$

Для $n = 2$:

$$\int (\mathbf{e}\mathbf{A}_i)(\mathbf{e}\mathbf{A}_j)(\mathbf{e}\mathbf{A}_k)(\mathbf{e}\mathbf{A}_l) d\Omega = \frac{4\pi}{15} [(\mathbf{A}_i\mathbf{A}_j)(\mathbf{A}_k\mathbf{A}_l) + (\mathbf{A}_i\mathbf{A}_k)(\mathbf{A}_j\mathbf{A}_l) + (\mathbf{A}_i\mathbf{A}_l)(\mathbf{A}_j\mathbf{A}_k)].$$

Якщо \mathbf{A}_j , $j = 1, 2, \dots$ — орти прямокутної системи координат, то $\mathbf{A}_i\mathbf{A}_j = \delta_{ij}$. Ці формули є корисними при усередненні за кутами для розрахунку інтенсивності випромінювання вищої мультипольності.

Приклад 2. “Лінія 21 см”. Спектральна лінія атомарного водню з довжиною хвилі $\lambda = 21$ см випромінюється при $M1$ -переході між рівнями тонкої структури енергетичного спектра, зумовленої взаємодією магнітного моменту електрона з магнітним моментом ядра (протона). Частина гамільтоніана, яка відповідає за ці рівні,

$$\Delta \hat{H} = A \hat{\mathbf{s}}_e \hat{\mathbf{s}}_p,$$

де $\hat{\mathbf{s}}_e$, $\hat{\mathbf{s}}_p$ — оператори спінів електрона та протона, A — стала обмінної взаємодії. Для обчислення енергетичного спектра утворимо з повного моменту $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{s}}_e + \hat{\mathbf{s}}_p$ його квадрат, який є інтегралом руху:

$$\hat{J}^2 = \hat{\mathbf{s}}_e^2 + \hat{\mathbf{s}}_p^2 + 2\hat{\mathbf{s}}_e \hat{\mathbf{s}}_p.$$

Звідси

$$\hat{\mathbf{s}}_e \hat{\mathbf{s}}_p = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{\mathbf{s}}_e^2 - \hat{\mathbf{s}}_p^2)$$

і гамільтоніан

$$\Delta \hat{H} = \frac{A}{2} (\hat{J}^2 - \hat{\mathbf{s}}_e^2 - \hat{\mathbf{s}}_p^2).$$

Тепер перша поправка до енергії

$$E^{(1)} = \langle \Delta \hat{H} \rangle,$$

і з урахуванням того, що квадрати операторів спінів електрона і протона дорівнюють $3\hbar^2/4$, знаходимо

$$E_j^{(1)} = \frac{A}{2} \hbar^2 \left[j(j+1) - \frac{3}{2} \right].$$

Квантове число j в цій задачі може набувати лише два значення (див. §33): $j = 0$ — для антипаралельних спінів і $j = 1$ — для паралельних спінів. Відповідні значення енергії є такими (рис. 55):

$$E_{\uparrow\downarrow}^{(1)} = -\frac{3}{4} \hbar^2 A, \quad E_{\uparrow\uparrow}^{(1)} = \frac{1}{4} \hbar^2 A.$$

Отже, різниця

$$\Delta = E_{\uparrow\uparrow}^{(1)} - E_{\uparrow\downarrow}^{(1)} = A\hbar^2.$$

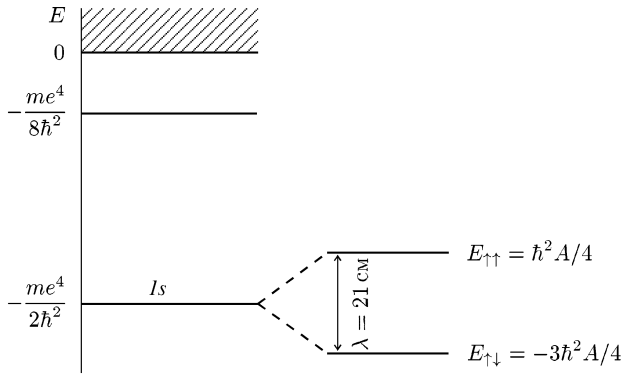


Рис. 55. Надтонке розщеплення для основного стану атома водню.

Експериментальне значення відповідної частоти випромінювання при розщепленні рівня енергії для основного стану атома водню ($n = 1$, $l = 0$, $m = 0$):

$$\nu = \Delta/2\pi\hbar = 1420405751.768 \pm 0.002 \text{ Гц,}$$

а довжина хвилі

$$\lambda \simeq 21 \text{ см.}$$

Електричні квадрупольні переходи (0^1-0 -переходи) між цими рівнями є забороненими, тому це магнітне дипольне випромінювання. У виразі для відповідної ймовірності переходу при врахуванні спіну електрона необхідно зробити заміну $\hat{\mathbf{L}}$ на $\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{s}}_e$.

“Лінія 21 см” відіграє важливу роль у радіоастрономії, оскільки за нею визначають розподіл атомарного водню у Всесвіті. Цікаво також, що саме на цій довжині хвилі проводять пошук інших позаземних цивілізацій⁶.

⁶“Лінію 21 см” у радіоспектрі Галактики вперше передбачив у 1944 році тоді нікому невідомий голландський студент Гендрік ван де Гюлст у Лейдені. Весною 1951 року її експериментально виявили Гарольд Юен і Едвард Парсел у США, а за кілька тижнів — в Австралії та Голландії. У голландців, які мали розрахунки ван де Гюлста, перед початком спостережень виникла пожежа і частина апаратури згоріла. Потративши час на її відновлення, вони прийняли випромінювання на три місяці пізніше за американців.

§ 64. Час життя збуджених станів атомів. Природна ширина спектральних ліній

Знайдені вирази для інтенсивностей випромінювання та поглинання світла атомними системами говорять про те, що спектральні лінії є безмежно вузькими і мають дельтаподібний характер. Тобто атом випромінює на певній фіксованій частоті $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$, що відповідає квантовим переходам між станами $|1\rangle$ та $|2\rangle$, які ми вважаємо стаціонарними. Іншими словами, ми припускали, що електрон, рухаючись в атомі, у деякому зв'язаному стані може перебувати безмежно довго. Насправді, стаціонарним станом є лише основний стан атомної системи. Усі збуджені стани є квазістаціонарними — через певний час атом спонтанно переходить із збуджених станів у стани з нижчою енергією і, врешті-решт, в основний стан, якому відповідає найменше значення енергії. Час перебування атома в збудженому стані називають часом життя цього квазістаціонарного стану. Причиною спонтанних переходів є взаємодія атомної системи з нульовими коливаннями електромагнітного поля. Мовою класичної електродинаміки, причиною спонтанних переходів є взаємодія заряду з полем, яке він сам випромінює, — так звана реакція випромінювання. Квазістаціонарність збуджених станів приводить до того, що спектральні лінії ізольованої атомної системи є не безмежно вузькими, а мають деяку ширину, яку називають природною шириною спектральної лінії. Міжатомна взаємодія та теплові рухи атомів спричинюють подальше розширення спектральних ліній.

Теорія природної ширини спектральних ліній є тонким і аж ніяк не простим питанням. Почнемо з класичного розгляду. На рухомий заряд, що випромінює, діє сила Лоренца, створена електромагнітним полем самого заряду. Вираз для цієї сили можна знайти прямим обчисленням, використовуючи запізнаючи потенціали Ліенара–Віхерта для електромагнітного поля точкового заряду e . Вираз, який отримуємо для сили, що діє на заряд, можна розкласти в ряд за степенями $1/c$ (див., наприклад, В. Гайтлер. Квантовая теория излучения. М.: ИЛ, 1956):

$$\mathbf{f}_L = -\frac{4}{3} \frac{\varepsilon_0}{c^2} \dot{\mathbf{v}} + \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{\mathbf{v}} + \dots,$$

де ε_0 — власна електростатична енергія заряду, \mathbf{v} — його швидкість, а крапками над літерами позначені похідні за часом. Слід зазначити, що цей розклад є асимптотичним.

Запишемо рівняння руху для заряду маси m_0 , урахувавши силу реакції випромінювання та зовнішню силу \mathbf{f} :

$$\left(m_0 + \frac{4\varepsilon_0}{3c^2}\right) \dot{\mathbf{v}} = \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{\mathbf{v}} + \mathbf{f}.$$

Множник біля прискорення

$$m = m_0 + \frac{4\varepsilon_0}{3c^2}$$

має зміст спостережувальної маси заряду. Внутрішня неузгодженість класичної електродинаміки проявляється в тому, що електромагнітна частина маси $4\varepsilon_0/3c^2$ для точкового заряду є величиною безмежною $\varepsilon_0 \sim c^2/r_0$, $r_0 \rightarrow 0$. Уважається, що ця безмежність компенсується безмежністю, яка формується силами неелектромагнітного походження в m_0 (наприклад, сили Казимира), і в результаті ми спостерігаємо скінченну величину m .

Другий доданок у виразі для \mathbf{f}_L приводить до гальмування руху випромінюючого заряду. Наприклад, для квазіпружної зовнішньої сили $\mathbf{f} = -m\omega_0^2\mathbf{r}$ розв'язок рівняння руху дає загасаючі коливання⁷

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 \cos(\omega t + \delta) e^{-\gamma t/2}$$

з частотою $\omega = \omega_0 - 5\gamma^2/8\omega_0$ і сталою загасання

$$\gamma = \frac{2e^2\omega_0^2}{3mc^3}.$$

У результаті інтенсивність поглинання енергії таким осцилятором не матиме дельтаподібного характеру в околі частоти ω_0 , а буде функцією частоти з гострим максимумом у точці ω_0 .

Перейдемо до квантового опису. Рівняння Шредингера для хвильової функції $\psi(q, t)$ описує, як ми знаємо, явища зворотні в часі: заміна t на $(-t)$ приводить до рівняння для комплексно

⁷Див. відступ наприкінці цього параграфа.

спряженої хвильової функції $\psi^*(q, t)$. Здавалось би, що воно таким чином не спроможне пояснити скінченний час життя атома в збудженому стані, а тим самим і природну ширину спектральних ліній. Однак це можливо зробити, якщо відбирати потрібні нам розв'язки. Почнемо з простих феноменологічних міркувань.

Хвильову функцію атома $\psi = \psi(q, t)$ розкладаємо в ряд за повною системою функцій, що описує стаціонарні стани:

$$\psi(q, t) = \sum_n C_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(q),$$

де, згідно з принципом суперпозиції, коефіцієнт $|C_n|^2$ дорівнює ймовірності знаходження атома в стані ψ_n .

Для простоти розглянемо дворівневий атом зі станами: основним $|1\rangle = \psi_1$ і збудженим $|2\rangle = \psi_2$. У системі, що складається із сукупності N таких атомів, маємо

$$N_2 = N|C_2|^2$$

атомів у збудженому стані. Унаслідок висвічування кількість атомів у збудженому стані зменшується за законом, який природно записати так:

$$-\frac{dN_2}{dt} = N_2 w_{2 \rightarrow 1},$$

де $w_{2 \rightarrow 1}$ — імовірність квантового переходу за одиницю часу атома зі збудженого стану $|2\rangle$ в основний стан $|1\rangle$. Тобто ми вважаємо, що швидкість зменшення числа атомів у збудженому стані пропорційна їхній кількості в цьому стані.

Це рівняння вже є незворотним у часі й дає

$$N_2 = N e^{-\gamma t},$$

де стала загасання $\gamma = w_{2 \rightarrow 1}$. Звідси випливає, що

$$|C_2|^2 \sim e^{-\gamma t}$$

і коефіцієнти розкладу залежать від часу:

$$C_2 \sim e^{-\gamma t/2}.$$

У загальному випадку врахування спонтанних переходів, коли $C_n \sim e^{-\gamma_n t/2}$, як бачимо, приводить до того, що стаціонарних станів

$$\psi_n(q, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(q)$$

не існує, а маємо квазістаціонарні стани:

$$\psi_n(q) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t - \frac{\gamma_n}{2} t},$$

множник з γ_n дає їх загасання.

Причому декремент загасання γ_n можна підрахувати як імовірність переходу зі стану n у стани, що є нижчими, тобто мають менші значення енергії. Час життя атома у збудженому стані

$$\tau_n = 1/\gamma_n.$$

Оскільки γ_n визначається як імовірність переходу, що пропорційна до “числа фотонів плюс одиниця”, то час життя τ_n залежить ще й від інтенсивності електромагнітного поля. Коли фотони відсутні, то маємо лише спонтанні переходи на нижчі рівні внаслідок взаємодії з нульовими коливаннями поля. Очевидно, що для основного стану, як стану з найменшою енергією, величина $\gamma_0 = 0$, а $\tau_0 = \infty$ — стаціонарний стан. Цікаво, що врахування квазістаціонарності квантових станів формально можна здійснити, якщо енергію вважати комплексною величиною: $E_n \rightarrow E_n - i\hbar\gamma_n/2$.

Інтенсивність випромінювання без урахування квазістаціонарності станів була пропорційною до дельта-функції $\delta(E_f - E_i)$, яка у виразі для ймовірності переходу за одиницю часу $w_{i \rightarrow f}$ забезпечує виконання закону збереження енергії. Тепер, якщо при виведенні виразу для $w_{i \rightarrow f}$ врахувати квазістаціонарні стани, то отримаємо, замість дельта-функції, такий вираз:

$$\begin{aligned} \delta(E_f - E_i) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(E_f - E_i)t} dt \\ &= \frac{1}{\pi\hbar} \int_0^{\infty} \cos \left[\left(\frac{E_f - E_i}{\hbar} \right) t \right] dt \\ &\rightarrow \frac{1}{\pi\hbar} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\gamma_f + \gamma_i}{2} t} \cos \left[\left(\frac{E_f - E_i}{\hbar} \right) t \right] dt \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\pi \hbar} \operatorname{Re} \int_0^\infty e^{-\frac{\gamma_f + \gamma_i}{2} t} e^{i \frac{E_f - E_i}{\hbar} t} dt = \frac{\gamma/2\pi \hbar}{\omega_{fi}^2 + (\gamma/2)^2},$$

де

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar},$$

$$\gamma = \gamma_f + \gamma_i.$$

Отже, таке розмивання δ -функції приводить до того, що спектральні лінії мають скінченну ширину: дельтаподібний профіль замінюється профілем, який називають контуром Лоренца (див. рис. 56). Ця ширина має назву “природна ширина спектральної лінії”. Отже, наслідком квазістаціонарності атомних станів є те, що атом випромінює не на певній частоті ω_0 , а в інтервалі частот в околі ω_0 .

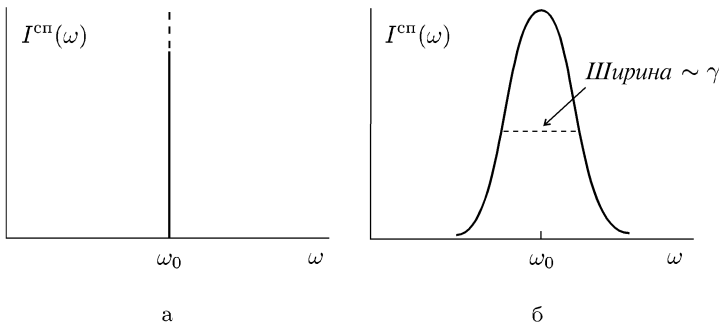


Рис. 56. Профілі атомної спектральної лінії: а — δ -подібний; б — з урахуванням квазістаціонарності станів.

Для оцінки γ у випадку дворівневого атома скористайтесь виразом для інтенсивності спонтанного випромінювання (див. §61), який із точністю до множника $\hbar\omega$ дорівнює величині $w_{2 \rightarrow 1}$, підсумованій за хвильовим вектором і поляризацією фотона, а отже, дорівнює величині γ :

$$\gamma = \frac{I(\omega)}{\hbar\omega},$$

$$\gamma = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{c^3 \hbar} |\mathbf{d}_{12}|^2.$$

Зробимо чисельну прикидку. Матричний елемент дипольного моменту атома $d_{12} \sim ea$, де “розміри” атома $a \sim a_B = \hbar^2/me^2$, тому

$$\frac{\gamma}{\omega} \simeq \frac{\omega^2}{c^3 \hbar} e^2 a^2.$$

Енергія випромінювання $\hbar\omega \sim e^2/a$ і

$$\frac{\gamma}{\omega} \simeq \left(\frac{e^2}{a\hbar}\right)^2 \frac{1}{c^3 \hbar} e^2 \left(\frac{\hbar^2}{me^2}\right)^2 = \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^3.$$

Отже,

$$\frac{\gamma}{\omega} \sim \alpha^3,$$

де стала тонкої структури $\alpha \simeq 1/137$. Таким чином, відношення

$$\frac{\gamma}{\omega} \sim 10^{-7}.$$

Коли характерні частоти $\omega \sim 10^{15} \text{ сек}^{-1}$, то час життя атома в збудженому стані $\tau \sim 10^{-8} \text{ сек}$.

Якщо дипольні переходи заборонені, то час життя збільшиться в $(\lambda/a)^2$ разів. Атом у збудженому стані живе протягом $\sim 10^{-2} \text{ сек}$ і більше. Такі стани, як ми вже говорили, називають метастабільними.

Перейдемо тепер до побудови строгої теорії природної ширини спектральної лінії. Для розрахунку спектральної густини енергії нам уже недостатньо звичайної теорії збурень, як це робилось раніше при вивченні процесів поглинання й випромінювання світла. Необхідно переформулювати теорію збурень так, щоб розв’язок рівняння Шредингера мав вигляд $\sim e^{-\gamma t/2}$, який ми встановили “феноменологічним” шляхом.

Пригадаємо загальні формули нестационарної теорії збурень:

$$\psi(q, t) = \sum_m C_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \psi_m^{(0)}(q),$$

$$i\hbar \dot{C}_m = \sum_n C_n \tilde{V}_{mn},$$

$$\tilde{V}_{mn} = e^{i\omega_{mn}t} V_{mn}.$$

Конкретизуємо задачу: нехай ми маємо дворівневий атом плюс електромагнітне поле. “Нульова” задача — це атом і поле, які не взаємодіють. Нехай у початковий момент часу $t = 0$ атом знаходиться в стані $|2\rangle$ з енергією E_2 , а фотони відсутні, тобто стан поля описується хвильовою функцією вакууму $|0, \dots, 0\rangle$. Кінцевий стан: атом знаходиться на нижньому рівні $|1\rangle$ з енергією E_1 , і поле характеризується хвильовою функцією $|0, \dots, 0, 1_{\mathbf{k}, \alpha}, 0, \dots, 0\rangle$ з наявністю одного фотона з хвильовим вектором \mathbf{k} та поляризацією α .

Отже, початкова хвильова функція

$$|i\rangle = |2\rangle|0, \dots, 0\rangle,$$

а кінцева

$$|f\rangle = |1\rangle|0, \dots, 0, 1_{\mathbf{k}, \alpha}, 0, \dots, 0\rangle.$$

Нагадаймо також, що оператор збурення

$$\hat{V} = -\frac{e}{mc}(\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}) + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2.$$

У момент $t = 0$ коефіцієнт $C_i = 1$, $C_f = 0$ і

$$\psi(q, t) = |i\rangle,$$

а при $t \rightarrow \infty$ величина $C_i \rightarrow 0$. Виберемо розв’язок для C_i в такому вигляді:

$$C_i = e^{-\frac{\Gamma}{2}t},$$

де Γ — невідома величина, яку необхідно знайти. З наших загальних формул маємо

$$i\hbar\dot{C}_i = \sum_n C_n \tilde{V}_{in},$$

$$\tilde{V}_{ii} = 0.$$

Причому підсумовування за проміжними індексами n — це підсумовування за \mathbf{k} та α . Випишемо також рівняння для C_f і отримаємо таку систему:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{C}_i &= \sum_{\mathbf{k},\alpha} C_f \tilde{V}_{if}, \\ i\hbar\dot{C}_f &= C_i \tilde{V}_{fi}. \end{aligned}$$

Не враховуючи в другому рівнянні переходи “вверх” (тобто поглинання фотона), ми тим самим відбираємо розв’язки рівняння Шредингера, які описують еволюцію лише прямого переходу, тобто вносимо в цей процес незворотність у часі. Виправданням цього може бути лише те, що взаємодія фотона й атома з переходом атома в збуджений стан відбувається за дуже великий час (порівняно з атомним часом). Образно кажучи, фотон із дуже малою ймовірністю зустріне знову “свій” атом. Хоча, урешті-решт, мандруючи Всесвітом, він і провзаємодіє з цим атомом. Приклад таких блукаючих фотонів ми маємо — це реліктові фотони (реліктове випромінювання)⁸.

Інтегруємо друге рівняння з урахуванням вибраної форми розв’язку для C_i :

$$\begin{aligned} C_f &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t C_i \tilde{V}_{fi} dt' = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{-\frac{\Gamma}{2}t'} e^{i\omega_{fi}t'} V_{fi} dt' \\ &= \frac{1}{i\hbar} V_{fi} \frac{e^{-\frac{\Gamma}{2}t+i\omega_{fi}t} - 1}{i\omega_{fi} - \Gamma/2}, \end{aligned}$$

де частота

$$\begin{aligned} \omega_{fi} &= \frac{E_f^{(0)} - E_i^{(0)}}{\hbar} = \frac{E_1 - E_2 + \hbar\omega_k}{\hbar}, \\ \frac{E_2 - E_1}{\hbar} &= \omega_0, \end{aligned}$$

⁸Реліктове електромагнітне випромінювання випадково виявили в 1965 році американські радіоастрономи А. А. Пензіас і Р. В. Вільсон (Нобелівська премія 1978 року). Вони конструювали антени з якомога меншими власними шумами й дійшли до певної межі, якої не могли понизити. Виявилось, що цей докучливий шум і є реліктовими фотонами.

$$\omega_{fi} = \omega_k - \omega_0.$$

Повернемось тепер до першого рівняння системи:

$$i\hbar\dot{C}_i = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \frac{V_{fi}}{i\hbar} \frac{e^{-\frac{\Gamma}{2}t+i\omega_{fi}t} - 1}{i\omega_{fi} - \Gamma/2} e^{i\omega_{if}t} V_{if}.$$

Оскільки $C_i = e^{-\frac{\Gamma}{2}t}$, то з нього випливає рівняння для невідомої величини Γ :

$$i\hbar \left(-\frac{\Gamma}{2}\right) e^{-\frac{\Gamma}{2}t} = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \frac{V_{fi}}{i\hbar} \frac{e^{-\frac{\Gamma}{2}t+i\omega_{fi}t} - 1}{i\omega_{fi} - \Gamma/2} e^{i\omega_{if}t} V_{if},$$

або

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k},\alpha} |V_{fi}|^2 \frac{1 - e^{\frac{\Gamma}{2}t+i\omega_{if}t}}{i\omega_{fi} - \Gamma/2}.$$

Далі працюємо за теорією збурень: у правій частині покладемо $\Gamma = 0$, тобто застосовуємо метод ітерацій. Маємо

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k},\alpha} |V_{fi}|^2 \frac{1 - e^{i\omega_{if}t}}{i\omega_{fi}},$$

або

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k},\alpha} |V_{fi}|^2 \frac{(1 - \cos \omega_{if}t) - i \sin \omega_{if}t}{i\omega_{fi}}.$$

Ми розглядаємо час $t \rightarrow \infty$, тому внесок від $\cos \omega_{if}t/\omega_{if} \rightarrow 0$ (як швидкоосцилююча функція вона не дає внеску)⁹. Далі вико-

⁹«Кали Бог створив час, то Він створив його досить» — ірландське прислів'я. Ми часто використовуємо граничний перехід $t \rightarrow \infty$ як математичну операцію. Фізично ця безмежність означає, що величина t , тобто час дії збурення, є набагато більшою, ніж деякий характерний для конкретної задачі масштаб часу, наприклад, обернена частота переходу між квантовими станами атома. Отже, ми кожного разу припускаємо, що часу є досить, щоб забезпечити цей граничний перехід, і що квантова система живе довше, ніж величина характерного масштабу часу. Однак ситуація може бути й зовсім іншою, якщо мова йде про фемтосекундну (10^{-15} сек) чи аттосекундну (10^{-18} сек) спектроскопію, коли час тривання лазерного імпульсу збурення є меншим, ніж період коливань електромагнітної хвилі.

ристовуємо представлення δ -функції:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin \omega_{fi} t}{\pi \omega_{fi}} = \delta(\omega_{fi}).$$

Таким чином,

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} |V_{fi}|^2 \frac{1}{i\omega_{fi}} + \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} |V_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi}).$$

Позначимо

$$\Delta E_2 = \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} |V_{fi}|^2 \frac{1}{\omega_{if}},$$

$$\frac{\gamma}{2} = \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} |V_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi}),$$

отже,

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{i}{\hbar} \Delta E_2 + \frac{\gamma}{2}.$$

Величина

$$\Delta E_2 = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{|V_{fi}|^2}{E_2 - (E_1 + \hbar\omega_k)}$$

— це є не що інше, як зсув рівня енергії атома за рахунок взаємодії з полем у повній відповідності до загальної формули для другої поправки стандартної теорії збурень:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m(m \neq n)} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Так само величина γ є не що інше, як імовірність квантового переходу за одиницю часу, підсумована за поляризаціями і хвильовими векторами (а фактично за напрямками поширення) фотона:

$$\gamma = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} w_{i \rightarrow f},$$

$$\gamma = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_k).$$

Отже, при ввімкненні поля енергетичний рівень зсувається і початковий стан загасає:

$$C_i = e^{-\frac{\gamma}{2}t} e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta E_2 t}.$$

Знайдемо тепер імовірність перебування атома в стані $|f\rangle$ при $t \rightarrow \infty$:

$$|C_f|^2 = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \frac{1}{\omega_{fi}^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Обчислюємо повну енергію випромінювання:

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar\omega_k |C_f|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{|V_{fi}|^2 \hbar\omega_k}{\omega_{fi}^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Перейдемо від підсумовування за \mathbf{k} до інтегрування й отримаємо

$$E = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} d\omega_k \frac{\omega_k^2}{c^3} \int d\Omega \frac{\hbar\omega_k |V_{fi}|^2}{(\omega_k - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Повернемось до сталої загасання:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\alpha} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} d\omega_k \frac{\omega_k^2}{c^3} \int d\Omega |V_{fi}|^2 \delta(\omega_k - \omega_0) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\alpha} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega |V_{fi}|^2 \frac{\omega_0^2}{c^3}, \end{aligned}$$

матричний елемент беремо тут при $\omega_k = \omega_0$. Тепер енергія

$$E = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega_k \hbar\omega_k \frac{\gamma}{(\omega_k - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Завдяки тому, що γ є малою величиною, можемо записати:

$$E = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega \hbar\omega_0 \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2},$$

причому величину γ беремо при резонансній частоті ω_0 . Повна енергія

$$E = \int_0^{\infty} E_{\omega} d\omega,$$

де спектральна функція E_{ω} має вигляд контура Лоренца (див. рис. 566):

$$E_{\omega} = \hbar\omega_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

При $\gamma \rightarrow 0$ контур Лоренца стає дельтаподібним:

$$E_{\omega} = \hbar\omega_0 \delta(\omega - \omega_0).$$

Зрозуміло, що повна енергія повинна дорівнювати енергії фотона $\hbar\omega_0$:

$$E = \int_0^{\infty} E_{\omega} d\omega = \hbar\omega_0.$$

У цьому легко переконатись

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\infty} \hbar\omega_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} d\omega = \hbar\omega_0 \int_{-\omega_0}^{\infty} \frac{\gamma/2\pi}{x^2 + (\gamma/2)^2} dx \\ &\simeq \hbar\omega_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma/2\pi}{x^2 + (\gamma/2)^2} dx = \hbar\omega_0. \end{aligned}$$

Нижню межу, зважаючи на швидке спадання підінтегральної функції, ми поширили на $(-\infty)$.

Знайдені формули повністю збігаються з відповідними виразами феноменологічного підходу і строго обґрунтовують висновки, зроблені на їхній основі. Крім того, ми побачили, яким чином, відбираючи лише певні розв'язки зворотного в часі рівняння Шредингера, можна описувати незворотні процеси.

Відступ. Пам'ять і повторюваність подій.

Рівняння загасаючого осцилятора описує цілий ряд цікавих явищ, і не лише у фізиці. Наприклад, характерною рисою біологічних, психологічних і соціальних явищ також є їхня періодичність. Причому виняткову роль при

цьому відіграє пам'ять у найширшому її розумінні (тобто властивість записувати, накопичувати, зберігати та відтворювати інформацію). Саме вона зумовлює повторюваність тих чи інших подій. Значною мірою будь-яке явище спричинюється інформованістю (або неінформованістю) про параметри, що визначають стан системи. Інтуїтивно зрозуміло і без знання механізму, який запускає процес прийняття рішень, що вони будуть тим якіснішими, чим більшу кількість інформації беруть до уваги.

Якщо через $\Delta = \Delta(t)$ позначити нестачу інформації (неінформованість) у певний момент часу t , то її зменшення з часом залежить як від самої Δ в цей момент, так і від усіх попередніх, тобто від пам'яті: $\int_{t_0}^t K(t, t')\Delta(t')dt'$, де t_0 — несуттєвий для нас початковий момент, а ядро K залежить від конкретного механізму пам'яті (надалі вважаємо його сталою величиною). У лінійному наближенні за цими величинами рівняння для зменшення Δ в часі можемо записати в такому вигляді:

$$-\dot{\Delta}(t) = K \int_{t_0}^t \Delta(t') dt' + K_1\Delta(t).$$

Диференціюючи його за t , отримуємо рівняння для загасаючих коливань лінійного осцилятора:

$$\ddot{\Delta} + K_1\dot{\Delta} + K\Delta = 0.$$

При достатньо добрій пам'яті, коли $K > (K_1/2)^2$, маємо осцилюючий розв'язок

$$\begin{aligned} \Delta &= \Delta_0 e^{-\frac{K_1}{2}t} \sin(\omega t + \delta), \\ \omega &= \sqrt{K - (K_1/2)^2}, \end{aligned}$$

де δ — початкова фаза, $\text{tg}(\omega t_0 + \delta) = -2\omega/K_1$, а Δ_0 знаходимо за початковим значенням $\Delta(t_0)$. Реалістичніше припустити, що внесок від далекого минулого є меншим, ніж від часів, близьких до t , і вибрати ядро K пропорційним, наприклад до величини $e^{-p(t-t')}$, $p \geq 0$. Однак це лише перенормує частоту, декремент загасання та початкову фазу і не вплине на якісні висновки.

Можна наважитись за допомогою цього рівняння зробити спробу інтерпретації деяких явищ. Наприклад, якщо під інформацією розуміти взаємно негативну інформацію в подружньому житті, то ми знайдемо пояснення періодичності розлучень. Періодичністю моди на будь-що в людському житті, як і, зрештою, циклічністю характерних рис у державному житті, ми також зобов'язані пам'яті¹⁰.

Екстремальні часові точки t_n величини Δ наближено можна оцінити з рівняння $\omega t + \delta = 2\pi n$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ (точне рівняння на екстремум Δ лише зсуває початкову фазу). Отже, $t_n = t_0 + 2\pi n t^*$, де t_0 — деякий характерний

¹⁰«Все минає з тим, аби повернутися.» *Луцій Анней Сенека*. Моральні листи до Луційя (лист XXIV) (Переклад з латини Андрій Содомора). Освіта, Київ, 1996.

початковий час, а t^* — це натуральна, тобто природна, одиниця виміру часу: одна доба або один рік (величини, пов'язані з рухом Землі), час правління монарха (сумірний із середнім віком життя людини), часова дистанція між поколіннями і т. п. Важливо, що в цих натуральних одиницях t^* періодичність явищ дорівнює 2π . Читач сам може легко помітити це число ($6 \div 7$) у багатьох явищах.

Цікавим є приклад з історії Львова XVII століття, як міщани, щоб зберегти своє місто від руйнації, в цей неспокійний час багаторазово платили викупи з періодом у 9 років ($t^* \simeq 1.5$ року).

§ 65. Квантова теорія дисперсії світла

Однією із задач теорії дисперсії, або теорії розсіяння світла, є розрахунок залежності показника заломлення речовини n від частоти світла ω : $n = n(\omega)$.

Електромагнітна хвиля, що падає на атом, індукує в ньому електричний дипольний момент, і в системі атомів виникає поляризація. Вектор поляризації \mathbf{P} — це середній дипольний момент тіла, розрахований на одиницю об'єму. З електродинаміки суцільного ізотропного середовища добре відомий зв'язок між вектором поляризації та середнім значенням напруженості макроскопічного поля \mathcal{E} в середовищі:

$$\varepsilon \mathcal{E} = \mathcal{E} + 4\pi \mathbf{P},$$

де ε — діелектрична проникність. Для ізотропного тіла в лінійному наближенні вектор поляризації \mathbf{P} пропорційний до вектора напруженості поля \mathcal{E} :

$$\mathbf{P} = \alpha \mathcal{E},$$

величину α називають поляризованістю тіла. Отже,

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha,$$

а з теорії Максвелла маємо зв'язок між діелектричною проникністю та показником заломлення $\varepsilon = n^2$. Таким чином,

$$n^2 = 1 + 4\pi\alpha.$$

Узагалі кажучи, цей вираз визначає показник заломлення для розріджених систем. Для густих систем необхідно враховувати локальне поле, у результаті чого отримуємо добре відомий зв'язок:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha$$

— формула Клаузіуса–Мосотті. Для анізотропного середовища величина α є тензором.

Для розрахунку поляризованості α , як впливає з її означення, нам необхідно знайти дипольний момент системи N атомів

$$\mathbf{P} = \frac{N}{V} \langle \mathbf{d} \rangle,$$

де $\langle \mathbf{d} \rangle$ — середнє значення дипольного моменту атома

$$\mathbf{d} = e \mathbf{r}.$$

Для спрощення ми розглядаємо одноелектронний атом так, що \mathbf{r} — це радіус-вектор електрона, заряд якого $e = -|e|$, тому $\mathbf{d} = -|e|\mathbf{r}$. Якщо гамільтоніан ізольованого атома дорівнює \hat{H}_a , то при наявності поля гамільтоніан

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{V},$$

де

$$\hat{V} = -\frac{e}{mc} (\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}})$$

— оператор взаємодії атома з полем. Ми нехтуємо в операторі взаємодії членом, пропорційним до \mathbf{A}^2 , як величиною другого порядку мализни.

Нехай на атом падає монохроматичне світло частоти ω . Поле вважаємо заданим, тобто в цьому випадку стан поля не змінюється. Інакше кажучи, мова не йде про операції знищення та породження фотонів, і тому векторний потенціал \mathbf{A} вважатимемо класичною величиною. Чому і за яких умов ми маємо право розглядати \mathbf{A} як класичну величину? Покажемо, що, з квантовомеханічного погляду, це означає, що ми маємо макроскопічне число фотонів $N_{\mathbf{k},\alpha}$ з частотою $\omega = \omega_{\mathbf{k}} = kc$, хвильовим вектором \mathbf{k} і поляризацією α . Можна говорити про своєрідну конденсацію

фотонів у цьому стані: $N_{\mathbf{k},\alpha} \gg 1$. Макроскопічність числа фотонів означає, що їхня густина є величиною сталою при прямуванні об'єму до безмежності, коли

$$\frac{N_{\mathbf{k},\alpha}}{V} = \text{const}, \quad V \rightarrow \infty.$$

У цьому випадку для середніх значень добутків операторів породження і знищення фотонів маємо:

$$\langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \rangle - \langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \rangle = 1,$$

або, враховуючи, що $N_{\mathbf{k},\alpha} = \langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \rangle$, отримаємо

$$\frac{\langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \rangle}{V} = \frac{1}{V} + \frac{N_{\mathbf{k},\alpha}}{V}$$

і в межі $V \rightarrow \infty$

$$\frac{\langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \rangle}{V} = \frac{N_{\mathbf{k},\alpha}}{V} = \text{const}.$$

Це означає, що

$$\langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \rangle = \langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \rangle$$

і, таким чином, оператори породження та знищення комутують між собою, а отже, їх можна розглядати як класичні величини: $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \sim \sqrt{N_{\mathbf{k},\alpha}}$, $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \sim \sqrt{N_{\mathbf{k},\alpha}}$. Ми доходимо висновку, що при макроскопічному заповненні фотонами певного стану (\mathbf{k}, α) електромагнітне поле можна описувати класичною мовою. Оператор векторного потенціалу для відповідної моди поля

$$\mathbf{A} = \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{V\omega_k}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \left\{ e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \right\}$$

записуємо з урахуванням часової залежності від гайзенбергівського зображення операторів $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} = e^{i\delta} \sqrt{N_{\mathbf{k},\alpha}} e^{-i\omega t}$, $\hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ = e^{-i\delta} \sqrt{N_{\mathbf{k},\alpha}} e^{i\omega t}$ (δ — деяка початкова фаза) як класичну величину:

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{A}_0}{2} e^{-i\omega t} + \frac{\mathbf{A}_0^*}{2} e^{i\omega t},$$

$$\mathbf{A}_0 = 2e^{i\delta} \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar N_{\mathbf{k},\alpha}}{V\omega}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

Ми розглядаємо випадок дипольного наближення, коли довжина хвилі

$$\lambda \sim 1000 \text{ \AA}, \quad \mathbf{k}\mathbf{r} \sim ka = 2\pi a/\lambda \ll 1,$$

де a — довжина порядку лінійних розмірів атома.

Тому $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \simeq 1 + \dots$, і отже, в довгохвильовому наближенні амплітуда хвилі \mathbf{A}_0 не міняється, якщо \mathbf{r} змінюється в межах атома. Таким чином, величину \mathbf{A}_0 вважаємо сталою.

Нехай

$$\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \psi_n^{(0)}(\mathbf{r})$$

є хвильовою функцією n -го стаціонарного стану ізольованого атома. Хвильову функцію атома в електромагнітному полі шукаємо за нестационарною теорією збурень. У першому наближенні

$$\begin{aligned} \psi_n(\mathbf{r}, t) &= \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t) + \sum_{k(k \neq n)} C_{kn}^{(1)} \psi_k^{(0)}(\mathbf{r}, t), \\ C_{kn}^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \int \tilde{V}_{kn}(t) dt = \frac{1}{i\hbar} \int V_{kn}(t) e^{i\omega_{kn} t} dt, \\ \omega_{kn} &= \frac{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar}, \end{aligned}$$

а матричний елемент оператора збурення

$$V_{kn}(t) = \langle k | \hat{V} | n \rangle = -\frac{e}{mc} \langle k | \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} | n \rangle = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \langle k | \hat{\mathbf{p}} | n \rangle = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \mathbf{p}_{kn}.$$

Будемо шукати середнє значення дипольного моменту атома для n -го квантового стану:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{d} \rangle &= \mathbf{d}_{nn} = \langle n | \mathbf{d} | n \rangle = \int \psi_n^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{e} \mathbf{r} \psi_n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\ &= \mathbf{d}_{nn}^{(0)} + \sum_{k(k \neq n)} \left[C_{kn}^{(1)} \mathbf{e} \mathbf{r}_{nk} e^{i\omega_{nk} t} + C_{kn}^{(1)*} \mathbf{e} \mathbf{r}_{kn} e^{i\omega_{kn} t} \right] + \dots \end{aligned}$$

Тут крапками позначено доданок, пропорційний до квадрата $C_{kn}^{(1)}$. Оскільки ми працюємо в лінійному наближенні за оператором збурення \hat{V} і не беремо в ньому до уваги член, пропорційний до \mathbf{A}^2 , то очевидно, що і квадратичний доданок за $C_{kn}^{(1)}$ у виразі для $\langle \mathbf{d} \rangle$, як величину другого порядку мализни, надалі не враховуємо. Середнє значення дипольного моменту незбуреного атома $\mathbf{d}_{nn}^{(0)}$ є сталою величиною і для хвильових функцій певної парності, як ми бачили в теорії ефекту Штарка, дорівнює нулеві, $\mathbf{d}_{nn}^{(0)} = 0$. Крім того, ми цікавимося лише дипольним моментом, індукованим зовнішнім полем. Таким чином,

$$\mathbf{d}_{nn} = \sum_{k(k \neq n)} \left[e \mathbf{r}_{nk} C_{kn}^{(1)} e^{i\omega_{nk}t} + \text{к.с.} \right],$$

де через “к.с.” позначена величина, комплексно спряжена до першого члена. Далі знаходимо

$$\begin{aligned} C_{kn}^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{e}{mc} \right) \int e^{i\omega_{kn}t} \left\{ \frac{(\mathbf{A}_0 \mathbf{p}_{kn})}{2} e^{-i\omega t} + \frac{(\mathbf{A}_0^* \mathbf{p}_{kn})}{2} e^{i\omega t} \right\} dt \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{e}{mc} \right) \left\{ \frac{(\mathbf{A}_0 \mathbf{p}_{kn})}{2} \frac{e^{i\omega_{kn}t - i\omega t}}{i(\omega_{kn} - \omega)} + \frac{(\mathbf{A}_0^* \mathbf{p}_{kn})}{2} \frac{e^{i\omega_{kn}t + i\omega t}}{i(\omega_{kn} + \omega)} \right\} + 0. \end{aligned}$$

Ми тут опустили сталу інтегрування (позначену нулем), тобто внесок від нижньої межі t_0 , вважаючи, що збурення при $t = t_0$ дорівнює нулеві. Можна скористатись і так званою адіабатичною гіпотезою, згідно з якою вмикання збурення відбувається поступово: від нуля в далекому минулому, $t_0 = -\infty$, до його скінченного значення в момент часу t . Тепер

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{nn} &= \frac{e^2}{m\hbar c} \sum_{k(k \neq n)} \left\{ \mathbf{r}_{nk} \left[\frac{(\mathbf{A}_0 \mathbf{p}_{kn})}{2} e^{-i\omega t} \frac{1}{\omega_{kn} - \omega} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{(\mathbf{A}_0^* \mathbf{p}_{kn})}{2} e^{i\omega t} \frac{1}{\omega_{kn} + \omega} \right] + \text{к.с.} \right\} \\ &= \frac{e^2}{\hbar mc} \sum_{k(k \neq n)} \left\{ \frac{e^{-i\omega t}}{2} \left[\frac{\mathbf{r}_{nk} (\mathbf{A}_0 \mathbf{p}_{kn})}{\omega_{kn} - \omega} + \frac{\mathbf{r}_{nk}^* (\mathbf{A}_0 \mathbf{p}_{kn}^*)}{\omega_{kn} + \omega} \right] + \text{к.с.} \right\}. \end{aligned}$$

Перепишемо цей вираз через амплітуду напруженості електричного поля замість амплітуди векторного потенціалу \mathbf{A}_0 . Для цього нагадаємо, що

$$\boldsymbol{\varepsilon} = -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{A}} = -\frac{1}{c}\left\{-i\omega\frac{\mathbf{A}_0}{2}e^{-i\omega t} + i\omega\frac{\mathbf{A}_0^*}{2}e^{i\omega t}\right\}.$$

Отже,

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_0}{2}e^{-i\omega t} + \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_0^*}{2}e^{i\omega t},$$

де амплітуда напруженості

$$\boldsymbol{\varepsilon}_0 = \frac{i\omega\mathbf{A}_0}{c}, \quad \mathbf{A}_0 = \boldsymbol{\varepsilon}_0\frac{c}{i\omega}.$$

Крім того,

$$\mathbf{p}_{kn} = m\dot{\mathbf{r}}_{kn} = im\omega_{kn}\mathbf{r}_{kn}$$

і

$$\mathbf{r}_{kn}^* = \mathbf{r}_{nk}.$$

З уваги на це,

$$\mathbf{d}_{nn} = \frac{e^2}{\hbar} \sum_{k(k \neq n)} \left\{ \frac{e^{-i\omega t}}{2} \frac{\omega_{kn}}{\omega} \left[\mathbf{r}_{nk} \frac{(\boldsymbol{\varepsilon}_0 \mathbf{r}_{kn})}{\omega_{kn} - \omega} - \mathbf{r}_{kn} \frac{(\boldsymbol{\varepsilon}_0 \mathbf{r}_{nk})}{\omega_{kn} + \omega} \right] + \text{к.с.} \right\}.$$

Розпишемо тепер вектори за компонентами і праву частину цієї рівності зобразимо як подвоєну дійсну частину:

$$d_{nn}^\mu = \text{Re} \left\{ e^{-i\omega t} \sum_\nu \frac{e^2}{\hbar} \sum_{k(k \neq n)} \frac{\omega_{kn}}{\omega} \left[\frac{x_{nk}^\mu x_{kn}^\nu}{\omega_{kn} - \omega} - \frac{x_{kn}^\mu x_{nk}^\nu}{\omega_{kn} + \omega} \right] \boldsymbol{\varepsilon}_0^\nu \right\},$$

причому індекси $\nu, \mu = (x, y, z)$.

Уведемо означення тензора атомної поляризованості $\beta_{\mu\nu}$:

$$d_{nn}^\mu = \text{Re} \left\{ \sum_\nu \beta_{\mu\nu} e^{-i\omega t} \boldsymbol{\varepsilon}_0^\nu \right\}.$$

Отже, виходить, що

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{e^2}{\hbar} \sum_{k(k \neq n)} \frac{\omega_{kn}}{\omega} \left\{ \frac{x_{nk}^\mu x_{kn}^\nu}{\omega_{kn} - \omega} - \frac{x_{kn}^\mu x_{nk}^\nu}{\omega_{kn} + \omega} \right\},$$

а тензор поляризованості системи:

$$\alpha_{\mu\nu} = \frac{N}{V} \beta_{\mu\nu}.$$

Розглянемо найпростіший випадок, коли координатні осі напрямлені вздовж головних осей тензора поляризованості, $\beta_{\mu\nu} \sim \delta_{\mu\nu}$:

$$\beta_{xx} = \frac{e^2}{\hbar} \sum_{k(k \neq n)} \frac{\omega_{kn}}{\omega} |x_{nk}|^2 \left(\frac{1}{\omega_{kn} - \omega} - \frac{1}{\omega_{kn} + \omega} \right),$$

або

$$\beta_{xx} = 2 \frac{e^2}{\hbar} \sum_{k(k \neq n)} \frac{\omega_{kn} |x_{nk}|^2}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}.$$

Якщо в цьому виразі x замінити на y , отримаємо β_{yy} , а заміна x на z дає β_{zz} . Уведемо величину, яку називають “сила осцилятора”:

$$f_{kn} = \frac{2m\omega_{kn}}{\hbar} |x_{nk}|^2.$$

Тоді

$$\beta_{xx} = \frac{e^2}{m} \sum_{k(k \neq n)} \frac{f_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}.$$

Для ізотропного розрідженого середовища, з якого ми починали наш розгляд, поляризованість є скаляром $\beta = \beta_{xx} = \beta_{yy} = \beta_{zz}$, і ми отримуємо для показника заломлення¹¹:

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{mV} \sum_{k(k \neq n)} \frac{f_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}.$$

¹¹Сподіваємось, що читач не буде плутати нумерацію хвильової функції початкового стану значком n із позначенням показника заломлення літерою n .

Цей вираз повністю відповідає класичній формулі для показника заломлення, причому величину f_{kn} теж називають силою осцилятора, яка має зміст кількості оптичних електронів із власною частотою коливань ω_{kn} . Дослід показував, однак, що це число є меншим за одиницю. Квантова механіка дає просте пояснення цьому. Величини f_{kn} у квантовій механіці вже не є цілими числами, крім того, вони можуть бути як додатними, так і від'ємними числами залежно від знака частоти переходу ω_{kn} . Легко довести, що їхня сума за першим індексом дорівнює одиниці. Справді,

$$\begin{aligned} \sum_k f_{kn} &= \sum_k \frac{2m}{\hbar} \omega_{kn} |x_{kn}|^2 = \sum_k \frac{m}{\hbar} (\omega_{kn} x_{kn} x_{nk} - \omega_{nk} x_{nk} x_{kn}) \\ &= \sum_k \frac{1}{i\hbar} (x_{nk} p_{kn} - p_{nk} x_{kn}) = \frac{1}{i\hbar} \langle n | x \hat{p} - \hat{p} x | n \rangle = \langle n | n \rangle = 1, \end{aligned}$$

тут \hat{p} є x -компонентою оператора імпульсу електрона.

Отже, ми отримали так зване правило сум для сил осциляторів (теорема Томаса–Райхе–Куна):

$$\sum_k f_{kn} = 1.$$

На рис. 57 зображена частотна залежність показника заломлення в ділянці резонансних частот для додатної ($f_{kn} > 0$) дисперсії та від'ємної ($f_{kn} < 0$), коли атом знаходиться в збудженому стані: $E_k^{(0)} < E_n^{(0)}$. Якщо атом перебуває в основному стані, то очевидно всі $f_{kn} > 0$.

Цікаво, що коли атоми середовища моделювати гармонічними осциляторами з частотою ω_0 , то показник заломлення після підсумовування за індексом кінцевих станів k набирає класичного вигляду (без явища від'ємної дисперсії)¹²:

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{mV} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}.$$

Коли система атомів знаходиться в термодинамічно рівноважному стані при температурі T , то ймовірність перебування атома

¹²Сили осцилятора розраховано в прикладі до цього параграфа.

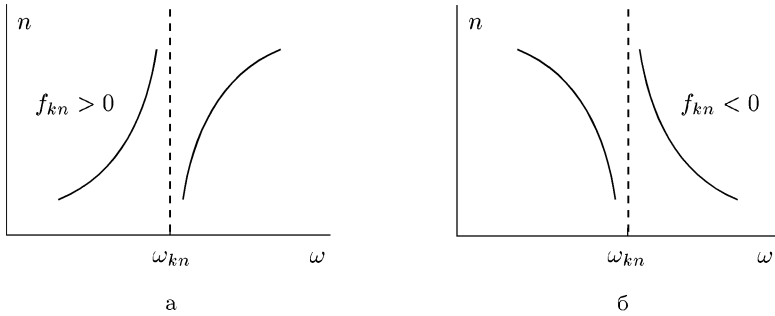


Рис. 57. Поведінка показника заломлення в ділянці резонансних частот: а — додатна дисперсія; б — від’ємна дисперсія.

в початковому стані з енергією $E_n^{(0)}$ задається розподілом Больцмана

$$\rho_n = \frac{e^{-E_n^{(0)}/T}}{Z},$$

де статистична сума

$$Z = \sum_n e^{-E_n^{(0)}/T}.$$

За означенням, термодинамічне середнє індукованого полем дипольного моменту

$$\langle \mathbf{d} \rangle = \sum_n \rho_n \mathbf{d}_{nn}.$$

Для поляризованості α тепер знаходимо:

$$\alpha = \frac{N e^2}{V m} \sum_n \rho_n \sum_{k(k \neq n)} \frac{f_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}.$$

Звідси можна отримати температурну залежність для показника заломлення.

В околі резонансних частот $\omega = \omega_{kn}$ одержані вирази, як бачимо, не працюють, оскільки в знаменнику отримуємо нулі. Причина цього полягає в тому, що ми розглядаємо атомні стани як стаціонарні.

Для того щоб працювати в околі резонансної частоти, ми мусимо взяти до уваги час життя атомів у збуджених станах, урахувавши, що немає стаціонарних станів, а є лише квазістаціонарні. Це легко зробити заміною стаціонарних станів квазістаціонарними, а саме:

$$\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \psi_n(\mathbf{r})$$

на

$$\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t - \frac{\gamma_n}{2} t} \psi_n(\mathbf{r}) = e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n^{(0)} - i\hbar\gamma_n/2) t} \psi_n(\mathbf{r}),$$

та для спряжених функцій

$$\psi_k^{(0)*}(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t} \psi_k^*(\mathbf{r})$$

на

$$\psi_k^{(0)*}(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t - \frac{\gamma_k}{2} t} \psi_k^*(\mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar} (E_k^{(0)} + i\hbar\gamma_k/2) t} \psi_k^*(\mathbf{r}),$$

де γ_k, γ_n — сталі загасання для станів з індексами k та n . У результаті, повторивши попередні викладки, для атомної поляризованості знаходимо

$$\beta_{xx} = \frac{e^2}{\hbar} \sum_{k(k \neq n)} \frac{\omega_{kn}}{\omega} |x_{kn}|^2 \left(\frac{1}{\omega_{kn} - \omega - i(\gamma/2)} - \frac{1}{\omega_{kn} + \omega + i(\gamma/2)} \right),$$

де $\gamma = \gamma_k + \gamma_n$.

Зрозуміло, що β і α в цьому випадку є комплексними величинами:

$$\alpha = \alpha' + i\alpha'',$$

$$\alpha' = \frac{e^2 N}{2m\omega V} \sum_{k(k \neq n)} f_{kn} \left[\frac{\omega_{kn} - \omega}{(\omega_{kn} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} - \frac{\omega_{kn} + \omega}{(\omega_{kn} + \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \right],$$

$$\alpha'' = \frac{\pi e^2 N}{2m\omega V} \sum_{k(k \neq n)} f_{kn} \left[\frac{\gamma/2\pi}{(\omega_{kn} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} + \frac{\gamma/2\pi}{(\omega_{kn} + \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \right].$$

Комплексним ϵ і показник заломлення

$$\begin{aligned} n &= n' + in'', \\ n^2 &= 1 + 4\pi(\alpha' + i\alpha''), \\ (n')^2 - (n'')^2 &= 1 + 4\pi\alpha', \\ n'' &= \frac{2\pi\alpha''}{n'}. \end{aligned}$$

Як бачимо, в околі резонансної частоти величини α' та α'' , а з ними й показник заломлення, мають скінченні значення.

Комплексний характер показника заломлення легко інтерпретувати. У міру проходження світла через речовину його інтенсивність зменшується. Якщо світло поширюється, наприклад, уздовж осі z , то амплітуда хвилі пропорційна до

$$e^{ikz} = e^{i\frac{\omega}{v}z} = e^{i\frac{\omega}{c}zn} = e^{i\frac{\omega}{c}zn'} e^{-\frac{\omega}{c}zn''},$$

де $v = c/n$ — швидкість поширення світла в середовищі. Звідси можна знайти коефіцієнт поглинання світла для середовища через n'' . Справді, інтенсивність світла I , яка пропорційна до квадрата модуля амплітуди хвилі, експоненціально спадає зі збільшенням z :

$$I = I_0 e^{-\varkappa z},$$

де I_0 — інтенсивність падаючого на речовину світла в точці $z = 0$, а величина

$$\varkappa = \frac{2\omega}{c} n''$$

має зміст коефіцієнта поглинання світла. Отже,

$$\varkappa = \frac{4\pi\omega\alpha''}{n'c}$$

або, підставляючи явний вигляд уявної частини поляризованості, маємо:

$$\begin{aligned} \varkappa &= \frac{2\pi^2 e^2 N}{mc n' V} \\ &\times \sum_{k(k \neq n)} f_{kn} \left\{ \frac{\gamma/2\pi}{(\omega_{kn} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} + \frac{\gamma/2\pi}{(\omega_{kn} + \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \right\}. \end{aligned}$$

Урахування температурної залежності здійснимо, якщо помножимо цей вираз на ймовірність реалізації початкового стану ρ_n і підсумуємо за індексом n . При цьому в другому доданку “німі” індекси підсумовування поміняємо місцями і з урахуванням того, що

$$\omega_{kn} = -\omega_{nk}, \quad f_{kn} = -f_{nk},$$

$$\rho_k / \rho_n = e^{-\hbar\omega_{kn}/T},$$

остаточно знаходимо:

$$\kappa = \frac{2\pi^2 e^2 N}{mcn'V} \sum_n \sum_{k(k \neq n)} \rho_n (1 - e^{-\hbar\omega_{kn}/T}) f_{kn} \frac{\gamma/2\pi}{(\omega_{kn} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Якщо частота ω близька до резонансної, то з усієї суми важливим є лише один доданок, який називається коефіцієнтом поглинання в спектральній лінії:

$$\kappa = \frac{2\pi^2 e^2 N}{mcn'V} \rho_n (1 - e^{-\hbar\omega/T}) f_{kn} \frac{\gamma/2\pi}{(\omega_{kn} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2}.$$

Другий доданок, який зменшує поглинання, ураховує внесок у випромінювання спонтанних переходів зі збуджених станів атомів. Цей внесок, як правило, несуттєвий, унаслідок того, що $\hbar\omega/T \gg 1$. Як бачимо, профіль коефіцієнта поглинання збігається з профілем спектральної лінії і має лоренцівський характер. Площа під цим контуром, тобто інтеграл за ω , є пропорційною до сили осцилятора, що дозволяє її експериментально визначити через вимірювання коефіцієнта поглинання¹³.

Приклад. Сила осцилятора лінійного гармонічного осцилятора. За означенням,

$$f_{kn} = \frac{2m}{\hbar} \omega_{kn} |x_{kn}|^2,$$

¹³Послідовне виведення виразу для коефіцієнта поглинання шляхом побудови кінетичного рівняння для фотонів подано в підручнику: І. О. Вакарчук. Теорія зоряних спектрів. Львів: Львівський національний університет імені Івана Франка, 2002, де наведено також розрахунок сил осциляторів для воднеподібних атомів, сталої загасання γ , коефіцієнта розсіяння, необхідних для дослідження структури контурів спектральних ліній атома.

а далі беремо з §22 вираз для матричного елемента оператора координати

$$x_{kn} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} \delta_{k,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{k,n+1})$$

і підносимо його до квадрата:

$$|x_{kn}|^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} [n\delta_{k,n-1} + (n+1)\delta_{k,n+1}],$$

перехресний доданок, зрозуміло, дає нуль. Ураховуючи, що $\omega_{n-1,n} = -\omega$, а $\omega_{n+1,n} = \omega$, маємо остаточно

$$f_{kn} = (n+1)\delta_{k,n+1} - n\delta_{k,n-1}.$$

Перевіримо правило сум:

$$\sum_k f_{kn} = (n+1) - n = 1,$$

а підсумовування за другим індексом дає

$$\sum_n f_{kn} = (k-1) + 1 - (k+1) = -1,$$

як і повинно бути.

§ 66. Фотоефект

Система заряджених частинок, які перебувають у зв'язаному стані, при поглинанні фотонів достатньо високої енергії може розпадатись. Наприклад, таким явищем є розщеплення ядер при поглинанні фотона, яке має назву фоторозщеплення, а виривання електронів з атома під дією фотона називають фотоелектричним ефектом, або просто — фотоефектом. Процесом, зворотним до фотоефекту (фотойонізації), є радіаційна рекомбінація електрона та йонізованого атома: при зіткненні електрона з йоном система переходить у зв'язаний збуджений стан із наступними переходами з випромінюванням фотонів у стани з усе нижчими значеннями енергії аж до основного стану.

Розгляньмо задачу розрахунку ймовірності фотоефекту. Нехай електрон в атомі (див. рис. 58) перебуває в $|1s\rangle$ -стані з енергією E_{1s} (за класифікацією рентгенівських термів — це K -оболонка), а стан електромагнітного поля задається амплітудою $|0, \dots, 0, N_{\mathbf{k}, \alpha} = 1, 0, \dots\rangle$, яка описує наявність одного фотона

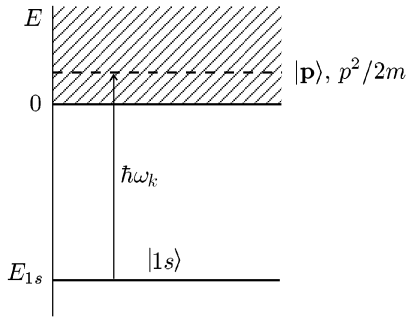


Рис. 58. Квантові переходи при фотоєфекті.

з енергією $\hbar\omega_k$, хвильовим вектором \mathbf{k} і поляризацією α так, що початковий стан системи “атом плюс поле”

$$|i\rangle = |1s\rangle|0, \dots, 0, N_{\mathbf{k},\alpha} = 1, 0, \dots\rangle.$$

Кінцевий стан системи $|f\rangle$ описує вакуумний стан поля й електрон у незв’язаному стані з енергією $\mathbf{p}^2/2m$. Причому вважати-мемо хвильову функцію електрона в нульовому наближенні плоскою хвилею. Це означає, що взаємодію електрона з йоном ми розглядаємо як мале збурення, тобто швидкість електрона вважаємо великою. Отже, енергія фотона є великою в порівнянні з енергією йонізації. У загальному випадку ми повинні брати для електрона точну хвильову функцію неперервного спектра. Таким чином:

$$|f\rangle = |\mathbf{p}\rangle|0, \dots, 0, \dots\rangle,$$

де хвильова функція електрона в кінцевому стані:

$$|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}.$$

Випишімо відповідні енергії:

$$E_i^{(0)} = E_{1s} + E_0 + \hbar\omega_k,$$

$$E_f^{(0)} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + E_0,$$

E_0 — енергія вакууму електромагнітного поля.

У загальному виразі для ймовірності квантового переходу за одиницю часу

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)})$$

в матричний елемент оператора взаємодії дає внесок лише перший доданок:

$$\hat{V} = -\frac{e}{mc} (\mathbf{A} \hat{\mathbf{p}}),$$

оскільки розглядаємо однофотонний перехід. Цей матричний елемент ми розраховували, обчислюючи інтенсивність випромінювання й поглинання світла в §61. Тому, не повторюючи цих викладок, виписуємо результат:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{mc}\right)^2 \frac{2\pi c^2 \hbar}{V \omega_k} \left| \langle \mathbf{p} | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | 1s \rangle \right|^2 \\ \times \delta\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \hbar\omega_k - E_{1s}\right).$$

Дельта-функція забезпечує виконання закону збереження енергії:

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \hbar\omega_k - E_{1s} = 0,$$

де E_{1s} — це енергія йонізації атома, або робота виходу I , узятя з оберненим знаком, $E_{1s} = -I$. Отже, ми отримуємо закон фото-ефекту, який установив Айнштейн у 1905 році:

$$\hbar\omega_k = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + I.$$

Підсумуймо вираз для ймовірності переходу за всіма можливими імпульсами електрона, що вилітає з атома:

$$w = \sum_{\mathbf{p}} w_{i \rightarrow f}.$$

Якщо цю величину поділити на густину падаючого потоку фотонів (фотон у нас один) $j = c/V$, то ми отримуємо повний переріз фотоефекту

$$\sigma = \frac{w}{j}.$$

Перейдемо стандартним чином у рівнянні для w від підсумовування за \mathbf{p} до інтегрування:

$$\sigma = \frac{V}{c} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int w_{i \rightarrow f} d\mathbf{p}.$$

Уведемо для інтегрування сферичну систему координат:

$$\sigma = \int d\Omega \frac{V}{c} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty p^2 w_{i \rightarrow f} dp.$$

Звідси знаходимо диференціальний переріз фотоефекту:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{V}{c} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty p^2 w_{i \rightarrow f} dp.$$

Нам залишилось обчислити матричний елемент

$$\langle \mathbf{p} | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | 1s \rangle = \left(\langle 1s | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | \mathbf{p} \rangle \right)^*.$$

Цю рівність отримуємо інтегруванням частинами та з урахуванням умови поперечності поля $(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{k}) = 0$. Тепер

$$\begin{aligned} \langle 1s | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | \mathbf{p} \rangle &= \int \frac{e^{-r/a}}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{\mathbf{p}}) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi a^3 V}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{p}) \int e^{-r/a} e^{i\mathbf{r}\mathbf{q}} d\mathbf{r} = \frac{(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{p})}{\sqrt{\pi a^3 V}} \frac{8\pi a^3}{(1 + a^2 q^2)^2}, \end{aligned}$$

де $\mathbf{q} = \mathbf{p}/\hbar - \mathbf{k}$ — імпульс передачі. Ми скористались явним виразом для $|1s\rangle$ -стану водневої задачі ($a = a_B = \hbar^2/m_e^2$), а також тим, що плоска хвиля є власною функцією оператора імпульсу $\hat{\mathbf{p}}$.

Підставмо цей матричний елемент у вираз для диференціального перерізу і виконаймо, завдяки δ -функції, інтегрування за імпульсом p :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{V}{c} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{mc}\right)^2 \frac{2\pi c^2 \hbar (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{p})^2}{V\omega} \frac{1}{\pi a^3 V} \\ \times \frac{(8\pi a^3)^2}{(1+q^2 a^2)^4} \frac{p^2}{p/m},$$

причому пам'ятаймо, що імпульс \mathbf{p} та частота ω пов'язані рівнянням Айнштайна для фотоефекту. Отже, остаточний вираз для диференціального перерізу фотоефекту є таким:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 32 \frac{e^2}{mc\omega\hbar^3} a^3 p \frac{(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{p})^2}{(1+q^2 a^2)^4}.$$

Дослідимо цей вираз, виконуючи спочатку ряд елементарних перетворень:

$$a^2 q^2 = a^2 \left(\frac{\mathbf{p}}{\hbar} - \mathbf{k}\right)^2 = a^2 \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 + a^2 k^2 - 2a^2 \frac{pk}{\hbar} \cos \theta,$$

тут $\cos \theta = \cos(\widehat{\mathbf{p}, \mathbf{k}})$. Далі, використовуючи рівняння Айнштайна і вираз для енергії йонізації для $|1s\rangle$ -стану атома водню

$$I = \frac{e^2}{2a} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} = \frac{me^4}{2\hbar^2},$$

маємо:

$$1 + q^2 a^2 = 1 + a^2 \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 + a^2 k^2 - \frac{2pka^2}{\hbar} \cos \theta \\ = \frac{\hbar\omega}{I} \left(1 + \frac{\hbar\omega}{2mc^2} - \frac{v}{c} \cos \theta\right),$$

де $v = p/m$ — швидкість фотоелектрона. Оскільки ми розглядаємо нерелятивістський випадок $\hbar\omega \ll mc^2$, то для диференціального перерізу знаходимо:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 32 \frac{e^2}{mc\omega\hbar^3} a^3 p \frac{(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha} \mathbf{p})^2}{\left(1 - \frac{v}{c} \cos \theta\right)^4} \left(\frac{I}{\hbar\omega}\right)^4.$$

Одиничний вектор поляризації $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$ спрямуємо вздовж осі x , а хвильовий вектор \mathbf{k} — уздовж осі z . У сферичних координатах x -компонента імпульсу електрона

$$p_x = (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{p}) = p \sin \theta \cos \varphi,$$

де φ — азимутальний кут. Остаточно

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 64 \frac{e^2}{\hbar c} a^2 \left(\frac{ap}{\hbar}\right)^3 \left(\frac{I}{\hbar\omega}\right)^5 \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \varphi}{(1 - \frac{v}{c} \cos \theta)^4}.$$

Отже, як не парадоксально, найімовірніше, що електрон влітає в напрямку поляризації фотона ($\theta = \pi/2$, $\varphi = 0$). У напрямку поширення фотона ($\theta = 0$) імовірність вильоту фотоелектрона дорівнює нулеві. Знаменник у виразі диференціального перерізу збільшує ймовірність вильоту електрона вперед зі збільшенням його швидкості.

При великих енергіях кванта $p \simeq \sqrt{2m\hbar\omega}$ і диференціальний переріз $d\sigma/d\Omega \sim (I/\hbar\omega)^{7/2}$. Повний переріз розсіяння (при $v/c \ll 1$) отримуємо інтегруванням за кутами:

$$\sigma = \frac{256}{3} \pi a^2 \frac{e^2}{\hbar c} \left(\frac{I}{\hbar\omega}\right)^5 \left(\frac{\hbar\omega}{I} - 1\right)^{3/2}, \quad \hbar\omega \geq I,$$

$$\sigma = 0, \quad \hbar\omega < I.$$

Повний переріз фотоефекту σ дає змогу знайти коефіцієнт поглинання електромагнітного випромінювання. Але це лише один із механізмів поглинання. Під час проходження електромагнітного випромінювання через речовину його інтенсивність зменшується внаслідок процесів як поглинання, так і розсіювання. Існує так зване селективне поглинання, або поглинання в лінії, яке відбувається на певній частоті при переході між дискретними рівнями квантової системи (див. попередній параграф), і неперервне поглинання. Поглинання в неперервному спектрі зумовлене трьома процесами: фотоефектом, комптонівським розсіянням на вільних електронах та утворенням електронно-позитронних пар. Коефіцієнт поглинання, що має розмірність оберненої довжини, складається із суми трьох відповідних доданків, кожен з яких дорівнює добуткові ефективного перерізу процесу на кількість атомів

в одиниці об'єму. Внесок у коефіцієнт поглинання фотоелектричного ефекту для N атомів з урахуванням того, що K -оболонка містить два електрони, дорівнює

$$\kappa = \frac{N}{V} 2\sigma = \frac{512}{3} \pi a^2 \frac{e^2 N}{\hbar c V} \left(\frac{\hbar\omega}{I} - 1 \right)^{3/2} \left(\frac{I}{\hbar\omega} \right)^5, \quad \hbar\omega \geq I,$$

$$\kappa = 0, \quad \hbar\omega < I.$$

Залежність величини κ від частоти ω зображена на рис. 59.

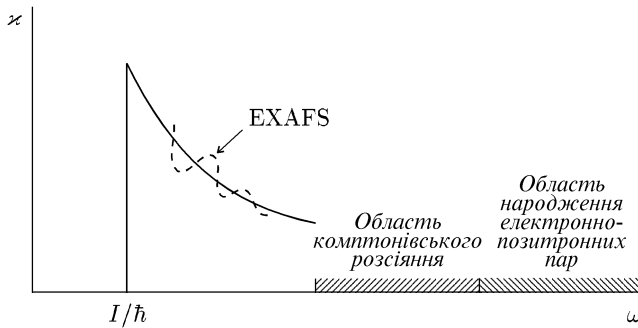


Рис. 59. Залежність коефіцієнта поглинання електромагнітного випромінювання від частоти.

Ми розглянули явище фотоефекту на окремому ізольованому атомі. Для системи атомів фотоелектрон у кінцевому стані знаходиться в полі не лише власного йона, а взаємодіє з усіма навколишніми атомами чи йонами, і його хвильова функція, відповідно до принципу суперпозиції, є лінійною комбінацією плоских хвиль, “центрованих” на оточуючих частинках $\sim \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{r})]$, де \mathbf{R}_j — координата j -ого атома оточення. Зрозуміло, що головну роль відіграє найближче оточення. Отже, диференціальний переріз розсіяння й коефіцієнт поглинання, які визначаються квадратом модуля матричного елемента, залежатимуть від взаємного розташування частинок, що оточують цей атом: $\kappa \sim \sum \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l)]$. Це спричинює осцилюючий характер залежності коефіцієнта поглинання від частоти $\omega = kc$ (рис. 59), що дає змогу визначати просторову структуру найближчого оточення атома, з якого вилітає фотоелектрон. На цьому ґрунтується

вимірювання структури методом EXAFS-спектроскопії (extended X-ray absorption fine structure) за протяжною тонкою структурою спектрів рентгенівського поглинання. Цей метод разом із методами рентгенівської та нейтронної дифракції дає змогу розшифрувати складні структури не лише твердих тіл, а, зокрема, й органічних молекул. Крім того, EXAFS-метод дозволяє також прямо вимірювати потенціал електрон-йонної взаємодії в конденсованих тілах.

Приклад. EXAFS-спектроскопія. Оцінимо зсув коефіцієнта поглинання атома κ , зумовлений збуренням частинок середовища, для частот, далеких від краю поглинання $\omega \gg I/\hbar$.

Розраховуємо потрібний нам для обчислення κ матричний елемент $\langle 1s | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) | \mathbf{p} \rangle$, де круглими дужками $|\mathbf{p}\rangle$ ми позначаємо хвильову функцію кінцевого стану електрона, який перебуває не лише в полі “свого” атома, а й в оточенні збурюючих частинок. За теорією збурень (див. §45), хвильова функція у першому наближенні

$$|\mathbf{p}\rangle = |\mathbf{p}\rangle + \sum_{\substack{\mathbf{p}' \\ (\mathbf{p}' \neq \mathbf{p})}} \frac{\langle \mathbf{p}' | W | \mathbf{p} \rangle}{\mathbf{p}^2/2m - \mathbf{p}'^2/2m} |\mathbf{p}'\rangle,$$

де $|\mathbf{p}\rangle$ — хвильова функція електрона на ізольованому атомі з номером a і координатою \mathbf{R}_a , ми вважаємо, що $|\mathbf{p}\rangle$ та $|\mathbf{p}'\rangle$ є плоскими хвилями; W — енергія взаємодії електрона (з координатою \mathbf{r} відносно ядра “свого” атома) з навколишніми частинками. Для односортної системи величина $W = \sum_{j \geq 1} w(|\mathbf{r} + \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_j|)$, w — так званий екранований псевдопотенціал взаємодії електрона з йонами, розташованими в точках \mathbf{R}_j .

Отже, матричний елемент

$$\begin{aligned} \langle 1s | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) | \mathbf{p} \rangle &= \langle 1s | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) | \mathbf{p} \rangle \\ &+ \sum_{\substack{\mathbf{p}' \\ (\mathbf{p}' \neq \mathbf{p})}} \frac{\langle \mathbf{p}' | W | \mathbf{p} \rangle}{\mathbf{p}^2/2m - \mathbf{p}'^2/2m} \langle 1s | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) | \mathbf{p}' \rangle. \end{aligned}$$

Згідно з означенням, коефіцієнт поглинання пропорційний квадратові модуля цього матричного елемента. Нас цікавлять великі значення хвильового вектора $k = \omega/c$, тому з-під знака суми за \mathbf{p}' можна винести матричний елемент $\langle 1s | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\hat{\mathbf{p}}) | \mathbf{p}' \rangle$ при $\mathbf{p}' = \mathbf{p}$. Справді, як видно з його явного вигляду, наведеного в тексті, при $\hbar k \gg p'$ цей матричний елемент $\sim (\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{p}')/\omega^4$. А з огляду на те, що головний внесок при підсумовуванні даватимуть вектори \mathbf{p}' , близькі до \mathbf{p} (знаменник близький до нуля), то заміна \mathbf{p}' на \mathbf{p} є правомірною. Допитливий Читач, зробивши детальніший аналіз внеску кутової залежності величини $(\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}\mathbf{p}')$ в цей матричний елемент, зможе переконатись, що після

інтегрування за кутами отримаємо результат, еквівалентний заміні \mathbf{p}' на \mathbf{p} . Тепер коефіцієнт поглинання:

$$\kappa \simeq \kappa_0 \left| 1 + \sum_{\substack{\mathbf{p}' \\ (\mathbf{p}' \neq \mathbf{p})}} \frac{\langle \mathbf{p}' | W | \mathbf{p} \rangle}{\mathbf{p}^2/2m - \mathbf{p}'^2/2m} \right|^2,$$

де κ_0 — коефіцієнт поглинання ізольованого атома, виписаний в основному тексті цього параграфа. З урахуванням того, що хвильову функцію $|\mathbf{p}\rangle$ ми взяли в першому наближенні за енергією збурення W , з тією ж точністю потрібно брати і κ , і у зв'язку з цим для відносного зсуву коефіцієнта поглинання знаходимо

$$\chi(p) = \frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa_0} = 2\text{Re} \sum_{\substack{\mathbf{p}' \\ (\mathbf{p}' \neq \mathbf{p})}} \frac{\langle \mathbf{p}' | W | \mathbf{p} \rangle}{\mathbf{p}^2/2m - \mathbf{p}'^2/2m}.$$

Матричний елемент

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}' | W | \mathbf{p} \rangle &= \sum_{j \geq 1} \int \frac{e^{-i\mathbf{p}'\mathbf{r}/\hbar}}{\sqrt{V}} w(|\mathbf{r} + \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_j|) \frac{e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}}{\sqrt{V}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{w_q}{V} \sum_{j \geq 1} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_j)}, \end{aligned}$$

$$w_q = \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} w(R) d\mathbf{R},$$

$\hbar\mathbf{q} = \mathbf{p}' - \mathbf{p}$ — імпульс передачі. Узявши до уваги те, що виділений атом із номером a є будь-яким з усієї сукупності, цей матричний елемент можна, підсумувавши за a ($a \neq j$) і поділивши на кількість атомів N , записати так:

$$\langle \mathbf{p}' | W | \mathbf{p} \rangle = w_q (S_q - 1),$$

де структурний фактор конденсованого тіла

$$S_q = |\rho_q|^2, \quad \rho_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}.$$

Тепер,

$$\chi(p) = 2\text{Re} \frac{1}{V} \sum_{\substack{\mathbf{p}' \\ (\mathbf{p}' \neq \mathbf{p})}} \frac{w_q (S_q - 1)}{\mathbf{p}^2/2m - \mathbf{p}'^2/2m}.$$

Переходимо від підсумовування за \mathbf{p}' до інтегрування за \mathbf{q} у сферичних координатах, направляючи вісь z уздовж вектора \mathbf{p} , і після інтегрування за азимутальним кутом отримуємо

$$\chi(p) = -2\text{Re} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{2\pi}{\hbar^2} \int_0^\infty q^2 dq w_q (S_q - 1) \int_{-1}^1 \frac{1}{q^2/2m + pqx/m} dx,$$

де $x = \cos \theta$, θ — кут між векторами \mathbf{q} та \mathbf{p}/\hbar . Інтегруючи далі за x , остаточно знаходимо

$$\chi(p) = -\frac{m}{2\pi^2\hbar p} \int_0^\infty q w_q (S_q - 1) \ln \left| \frac{q + 2p/\hbar}{q - 2p/\hbar} \right| dq.$$

Оскільки основний внесок в інтеграл дає точка $q_0 = 2p/\hbar$, то залежність величини $\chi(p)$ від частоти випромінювання ω (пригадаймо, що $p = \sqrt{2m(\hbar\omega - I)}$) “відслідковує” осциляційний характер структурного фактора S_q . Отже, за відомими величинами w_q та $\chi(p)$ звідси можна знайти структурний фактор, що й використовують в EXAFS-спектроскопії.

Виділимо особливу точку $q_0 = 2p/\hbar$, використовуючи такий інтеграл:

$$\int_0^\infty \frac{1}{q} \ln \left| \frac{q + 2p}{q - 2p} \right| dq = \frac{\pi^2}{2}.$$

Цей вираз, попередньо помножений на $q_0^2 w_{q_0} (S_{q_0} - 1)$, додамо й віднімемо у правій частині рівняння для $\chi(p)$, і знайдемо:

$$\begin{aligned} \chi(p) &= -\frac{mp}{\hbar^3} w_{q_0} (S_{q_0} - 1) - \frac{m}{2\pi^2\hbar p} \\ &\times \int_0^\infty \left[q^2 w_q (S_q - 1) - q_0^2 w_{q_0} (S_{q_0} - 1) \right] \frac{1}{q} \ln \left| \frac{q + 2p/\hbar}{q - 2p/\hbar} \right| dq. \end{aligned}$$

Ми очікуємо, що головним тут є перший неінтегральний доданок. Це рівняння дає також змогу при відомій залежності відносного зсуву коефіцієнта поглинання від частоти та визначеного з незалежних експериментів структурного фактора знайти коефіцієнт Фур’є екранованого псевдопотенціалу електрон-йонної взаємодії.

ГЛАВА X

РЕЛЯТИВІСТСЬКА КВАНТОВА МЕХАНІКА

§ 67. Рівняння Кляйна–Гордона–Фока

Хвильове рівняння Шредингера, як уже ми зазначали, не описує релятивістських ефектів, коли швидкості частинок великі й сумірні зі швидкістю світла. Це видно із самого рівняння

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

де в найпростішому випадку для частинки з потенціальною енергією $U = U(x, y, z)$ гамільтоніан

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z; t).$$

По-перше, координати x, y, z і час t , що є рівноправними в релятивістській теорії, у це рівняння входять у край несиметрично. По-друге, видно, що в цьому рівнянні не можуть бути враховані релятивістські ефекти, оскільки в нього просто не входить швидкість c . Отже, рівняння Шредингера не є інваріантним стосовно перетворень Лоренца, воно залишається незмінним при перетвореннях Галілея. Наше завдання полягає в тому, щоб установити таке рівняння, яке б задовольняло вимоги теорії відносності та основні принципи квантової механіки.

При встановленні хвильового рівняння Шредингера ми попередньо звертались до рівнянь класичної фізики, які допомагають сформулювати саму проблему. Зробімо так само тепер. Нагадаймо, що рівняння Ньютона є інваріантними щодо перетворень Галілея, а рівняння електродинаміки Максвелла — щодо перетворень Лоренца. Якщо вважати, що правильними є рівняння Максвелла, як це зробили А. Айнштайн та А. Пуанкаре, то рівняння

Ньютона потребує змін. Центральним поняттям у релятивістській теорії є так званий інтервал, квадрат якого

$$ds^2 = g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu,$$

$$\mu, \nu = 0, 1, 2, 3, \quad x^0 = ct, \quad x^1 = x, \quad x^2 = y, \quad x^3 = z,$$

де метричний тензор $g_{\mu\nu}$ задає спосіб вимірювання довжин та кутів у 4-вимірному просторі. У загальній теорії відносності величини $g_{\mu\nu}$ задають стан гравітаційного поля і залежать від розподілу мас у просторі. У спеціальній теорії відносності компоненти метричного тензора

$$g_{00} = 1, \quad g_{11} = g_{22} = g_{33} = -1, \quad g_{\mu\nu} = 0, \quad \mu \neq \nu$$

і квадрат інтервалу має такі ж геометричні властивості, як і хвильове рівняння електродинаміки Максвелла, зокрема він також є лоренц-інваріантним:

$$ds^2 = \text{inv.}$$

Виправлені А. Айнштайном та А. Пуанкаре, згідно з вимогою лоренц-інваріантності, рівняння Ньютона для частинки маси m мають такий вигляд:

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{f},$$

$$\dot{E} = \mathbf{f}\mathbf{v},$$

де імпульс частинки

$$\mathbf{p} = \frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}},$$

\mathbf{v} — її швидкість; енергія

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}.$$

Перше з цих рівнянь, власне, і є рівнянням Ньютона для частинки, на яку діє зовнішня сила \mathbf{f} , а друге — це теорема про кінетичну енергію. Якщо енергію записати через імпульс, виключивши швидкість, то ми отримаємо класичну функцію Гамільтона

$$H = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4}.$$

Здавалось би, далі все просто: стандартним чином, заміною імпульсу \mathbf{p} на оператор $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ знаходимо оператор Гамільтона

$$\hat{H} = \sqrt{\hat{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4},$$

а з ним і хвильове рівняння для релятивістського випадку

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \sqrt{\hat{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4} \psi.$$

Однак це рівняння нам не підходить — воно не інваріантне стосовно перетворень Лоренца, адже похідна за часом і похідні за координатами знову входять зовсім не рівноправно¹. Як бачимо, що хоча воно задовольняє всі принципи квантової механіки, але, внаслідок несиметричного входження часу t і координат (x, y, z) , не відповідає принципам релятивістської механіки.

¹Цікаво, що цю ідею рівноправності всіх вимірів простору, на яку вперше 1907 року наголосив Г. Мінковський (1864–1909), говорячи, що “відтепер простір сам по собі і час сам по собі мусять перетворитись у фікції і лише деякий вид поєднання обох повинен ще зберегти самостійність”, було підхоплено і в інших напрямках людської діяльності, зокрема в мистецтві.

Видатний український актор, режисер, драматург Лесь Курбас (1887–1937) — людина потужного таланту і трагічної долі, у лекціях для студентів-режисерів у Мистецькому об’єднанні “Березіль” у 1922–1933 роках говорив, що “театр як мистецтво чотирьох вимірів зостанеться постулатом, який мусить бути виповненим... Час — то є четвертий вимір. Я говорив про те, як формує світ Айнштайн, за ним — це просторовий і часовий континуум. Континуум — значить, неперервний предмет, існує не тільки в просторі, але й в часі...”.

Лесь Курбас, який був у 1909–1910 студентом філософського факультету Львівського університету, узагалі є яскравим представником творчої особистості з міждисциплінарним мисленням. У своїх лекціях він упевнено послуговувався фізичною термінологією (інтенсивність дії та сила взаємодії, інерція, кінетична та потенціальна енергії, прискорення, динаміка, статика, механічний момент...) з посиланнями на закони Ньютона, Гюйгенса, Гельмгольца...

Читачеві також цікаво буде знати, що Іван Франко, як студент філософського факультету Львівського університету, записався на лекції відомого польського вченого Юліана Охоровича (1850–1917) з курсу “Філософія фізики”, які прослухав під час зимового семестру 1878/79 навчального року, — універсальний геній Івана Франка потребував діяльності як інтуїтивно-образної, так і евристично-логічної складової його “розуму-бистроуму”.

Ми можемо створити цю симетрію, якщо будемо виходити з квадрата енергії

$$E^2 = \mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4.$$

Запишемо рівняння на власні значення та власні функції для квадрата написаного вище оператора Гамільтона:

$$(\hat{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4) \psi = E^2 \psi.$$

Тепер діємо так, як би ми діяли в нерелятивістській теорії, щоб отримати нестационарне хвильове рівняння Шредингера зі стаціонарного: формальною заміною енергії E на похідну $i\hbar\partial/\partial t$ утворюємо таке рівняння для хвильової функції $\psi = \psi(x, y, z; t)$:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)^2 \psi = (\hat{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4) \psi,$$

або

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \nabla^2 \psi + m^2 c^4 \psi,$$

$$\nabla^2 \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \psi.$$

Ми отримали рівняння, відоме як рівняння Кляйна–Гордона–Фока, назване за іменами вчених, які його винайшли й дослідили, хоча вперше це рівняння написав Е. Шредингер. Рівняння, як бачимо, є релятивістськи інваріантним. Це стає ще очевиднішим, якщо ввести оператор 4-імпульсу

$$\hat{p}^\mu = i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} = \left(\frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t}, -i\hbar \nabla \right), \quad \hat{p}_\mu = g_{\mu\nu} \hat{p}^\nu,$$

і ліву частину рівняння записати як квадрат цього оператора:

$$\hat{p}_\mu \hat{p}^\mu \psi = m^2 c^2 \psi.$$

Однак це рівняння нам теж не підходить. Тепер уже тому, що воно не задовольняє першого постулату квантової механіки. Згідно з ним, стан квантовомеханічної системи повністю описується хвильовою функцією ψ і тому рівняння руху повинні містити лише

першу похідну за часом від ψ , яка, крім того, за вимогою принципу суперпозиції входить у це рівняння лінійно. Рівняння Кляйна–Гордона–Фока не є правильним з погляду квантової механіки, бо в нього входить друга похідна за часом. Отже, ми опинились в ситуації, коли, здавалось би, неможливо поєднати квантову теорію з теорією відносності, тобто коли основні принципи релятивістської механіки і квантової механіки неможливо задовольнити в одному рівнянні руху.

Труднощі виникають не лише на шляху побудови релятивістського квантового рівняння для хвильової функції, а й з використанням та інтерпретацією його розв'язків. Виявляється, що необхідно переглянути деякі поняття нерелятивістської квантової теорії, зокрема поняття координати частинок². Спроба локалізації частинки в ділянці з лінійними розмірами $\Delta x \sim \hbar/mc = \Lambda$ (Λ — комптонівська довжина хвилі) з метою визначення її координат приводить, згідно з принципом Гайзенберга $\Delta x \Delta p \sim \hbar$, до невизначеності її імпульсу $\Delta p \sim mc$, і отже, частинці буде надаватись енергія $\Delta E \sim mc^2$. При таких енергіях, як показує досвід, можливим є перетворення частинок та народження нових. Прикладом цього можуть бути: процес знищення фотона в полі ядра з народженням електронно-позитронної пари; розпад вільного нейтрона на протон, електрон й антинейтрино; розпад мюона на електрон, нейтрино й антинейтрино; розпад Λ^0 -частинки з утворенням протона та негативного піона і т.д. Виникає запитання, про координату якої частинки йде мова (адже частинка, координати якої ми вимірювали, зникла) і взагалі, що розуміти під координатою, якщо відстані, менші, ніж Λ , не вдається виміряти? На відміну від координати, поняття імпульсу є добре означеним,

²Читачеві цікаво буде знати, що в Античному світі і в Середньовіччі поняття простору (як і часу) було невизначеним і розмитим. Платон узагалі заперечував можливість визначити поняття простору, а Аристотель вважав це поняття настільки важкосхоплюваним, що ставив під сумнів існування простору як такого. Сам термін “простір” був відсутній. Поняття простору знайшло своє розкриття і визначення лише після праць Р. Декарта, Г. Галілея, І. Ньютона, спочатку як абсолюту, вмістилища подій і явищ, як декорації, на фоні якої вони відбуваються, і аж до теперішніх уявлень про самоузгоджений з речовиною і полями простір, із, мабуть, безмежною кількістю вимірів, більшість із яких є компактифікованими і лише чотири з них безпосередньо доступні нам через відчуття.

оскільки для вільного руху частинок, коли координата повністю не визначена, імпульс точно відомий. Отже, у релятивістській теорії адекватним є імпульсне зображення.

Виходить, що квантова механіка однієї частинки має зміст лише за умови, якщо розглядаються процеси з енергіями $E < mc^2$. Тобто навіть точні рівняння ми повинні розв'язувати у квазірелятивістському наближенні, розкладаючи їх за степенями $1/c$. Причому в цих розкладах необхідно обмежуватись лише членами $\sim 1/c^2$. Це пов'язано з тим, що, як ми бачили, інтенсивність випромінювання та поглинання світла $I \sim e^2 \omega^4 a^2 / c^3$. Отже, якщо ми виходимо за межі наближення $1/c^2$, то змушені враховувати процеси поглинання й випромінювання фотонів.

Отже, для енергій, більших, ніж mc^2 , необхідно брати до уваги можливість народження та знищення частинок. Цим займається фізика високих енергій, або, як її ще називають, фізика елементарних частинок. У фундаменті фізики високих енергій є квантова теорія поля, яка за своєю суттю є теорією багатьох частинок. Центральною ідеєю квантової теорії поля є те, що і для опису частинок, і для опису взаємодії між ними вводяться квантовані поля. Подібно, як при квантуванні електромагнітного поля ми вводили оператори породження та знищення фотонів, такі ж оператори $\hat{\psi}^+$ та $\hat{\psi}$ вводимо і при квантуванні, наприклад, електронно-позитронного поля. Ці оператори залежать від просторово-часових змінних. Кулонівська взаємодія між електронами виникає внаслідок обміну фотонами. Ферміонні оператори відповідають частинкам (з погляду класичної фізики), а бозонні — полю. У так званих суперсиметричних теоріях роль ферміонів як частинок і роль бозонів як носіїв взаємодії вже не є так чітко визначена.

Процеси народження та знищення частинок, що є характерними для фізики субатомного рівня, ставлять багато інших питань. Зокрема, що таке елементарні частинки взагалі, адже вони не є стабільними? Навіть нейтрон у вільному стані живе лише близько 17 хвилин. Важко також уявити собі, що розуміти під поняттям просторово-часових координат, наприклад, на планківських масштабах $l = \sqrt{\hbar G / c^3} \simeq 10^{-33}$ см, $t = \sqrt{\hbar G / c^5} \simeq 10^{-44}$ сек, де, внаслідок квантових флюктуацій, “майбутнє” може передувати

“минулому” (від чого можуть бути в захваті філософи та кіно-режисери)³.

Повернемося тепер до рівняння Кляйна–Гордона–Фока й дослідимо його докладніше.

Будемо намагатись надати хвильовій функції зміст амплітуди ймовірності й напишемо рівняння неперервності. Випишемо систему двох рівнянь для ψ та ψ^* :

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \nabla^2 \psi + m^2 c^4 \psi,$$

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \nabla^2 \psi^* + m^2 c^4 \psi^*.$$

Помножимо перше рівняння на ψ^* , друге — на ψ і візьмемо їхню різницю:

$$-\hbar^2 \left(\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial t^2} \right) = -\hbar^2 c^2 (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*).$$

Далі запишемо це рівняння так:

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial t} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) = -\hbar^2 c^2 \nabla (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*).$$

Уведемо потік густини ймовірності, як і в нерелятивістській теорії

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2m} (\psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi - \psi \hat{\mathbf{p}} \psi^*) = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*),$$

³... — Вся штука полягає в тому, — додав він, готовий продемонструвати її механізм на вже налаштованих для цього пальцях, — що ми відсунули час. Ми тут запізнюємося з часом на певний інтервал, довжину якого неспромога окреслити. Все зводиться до простого релятивізму. Тут батькова смерть ще просто не дійшла до скутку — та смерть, яка вже досягла його у вашій батьківщині...”

“... До того ж уся ота аж ніяк не приваблива маніпуляція з часом. Ті зловісні змови, чіпке підкрадання в його механізми, ризиковані витребенки коло його дразливих таємниць! Інколи хочеться грюкнути об стіл і закричати на все горло: — Досить уже, зась вам до часу, час недоторканий, час не можна провокувати! Вам що — не досить простору? Якраз-от простір — для людини, у просторі можете собі гасати доволі, вимахуватися, беркицькатися, стрибати з зірки на зірку. Але, на милість Богу — не чіпайте часу!”

Бруно Шульц. Санаторій Під Клепсидрою (Переклад Андрія Шкраб'юка). Просвіта, Львів, 1995.

і наше рівняння набирає вигляду рівняння неперервності

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0$$

для величини

$$\rho = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right).$$

Зрозуміло, що $\rho^* = \rho$ і нібито ця величина підходить для густини ймовірності. Але, крім хвильових функцій ψ та ψ^* , у ρ входять їхні похідні за часом $\partial\psi/\partial t$, $\partial\psi^*/\partial t$, і при довільних у початковий момент часу значеннях ψ та $\partial\psi/\partial t$ величина ρ може мати будь-який знак: додатний чи від'ємний, або дорівнювати нулеві. Тому не можна ρ інтерпретувати як густину ймовірності того, що частинка в момент часу t знаходиться в точці x, y, z . Хоча в нерелятивістській межі величина ρ переходить у знайомий нам вираз із теорії Шредингера. Справді, для стаціонарних станів $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\psi(\mathbf{r})$ маємо

$$\rho = \frac{E}{mc^2} |\psi|^2.$$

Нагадаймо, що $E = mc^2 + E'$, де енергія E' відраховується від енергії спокою частинки mc^2 , і тоді

$$\rho = \left(1 + \frac{E'}{mc^2} \right) |\psi|^2.$$

Звідси, коли $c \rightarrow \infty$, $E'/mc^2 \rightarrow 0$ знаходимо, що $\rho = |\psi|^2$.

Отже, в теорії Кляйна–Гордона–Фока величина ρ може стати від'ємною і просто так приписувати їй зміст густини ймовірності не можна: ми розплачуємось за недотримання основного постулату квантової механіки. Хоча можна вийти зі становища, помноживши величину ρ на електричний заряд, і говорити про неї як про густину електричного заряду частинки, який може бути додатним, від'ємним і рівним нулеві. Рівняння неперервності набуває змісту закону збереження заряду. Однак, як уже зазначалось, ρ може змінювати знак, не кажучи вже про те, що залишається ще проблема опису нейтральних частинок. У нерелятивістській межі $E' \ll mc^2$ величина $\rho > 0$ і їй можна приписати зміст густини

ймовірності. Отже, рівняння Кляйна–Гордона–Фока в цьому випадку може описувати фізичні явища. Тому цікаво дослідити на його основі рух електрона в електромагнітному полі.

Вмикання поля з потенціалами φ та \mathbf{A} в класичній електродинаміці здійснюється замінами $E \rightarrow E - e\varphi$, $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - e\mathbf{A}/c$. Відповідно у квантовій механіці робимо такі зсуви операторів:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi, \quad \hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A},$$

і рівняння Кляйна–Гордона–Фока для електрона в полі набуває вигляду:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)^2 \psi = c^2 \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 \psi + m^2 c^4 \psi.$$

Якщо потенціали поля не залежать від часу, то можна перейти до стаціонарного рівняння підстановкою

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \psi(\mathbf{r}).$$

У результаті маємо

$$(E - e\varphi)^2 \psi = c^2 \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 \psi + m^2 c^4 \psi,$$

тут $\psi = \psi(\mathbf{r})$.

§ 68. Кеплерівська проблема в теорії Кляйна–Гордона–Фока

Нас цікавитиме задача про рух частинки в полі кулонівського потенціалу, тобто проблема Кеплера в релятивістській теорії. Конкретно розглянемо задачу про атом водню, тому нехай $\mathbf{A} = 0$, $\varphi = |e|/r$. Енергію будемо відраховувати від енергії спокою $E = mc^2 + E'$, і тоді рівняння Кляйна–Гордона–Фока запишеться так:

$$(E' - e\varphi + mc^2)^2 \psi = c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 \psi + m^2 c^4 \psi.$$

Зауважимо, що для нерелятивістського наближення маємо нерівність

$$\frac{E' - e\varphi}{mc^2} \ll 1.$$

Розкриємо квадрат,

$$\{(E' - e\varphi)^2 + 2mc^2(E' - e\varphi) + m^2c^4\} \psi = c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 \psi + m^2c^4 \psi,$$

і остаточно знаходимо

$$\left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\varphi - \frac{(E' - e\varphi)^2}{2mc^2} \right\} \psi = E' \psi.$$

Це точне рівняння Кляйна–Гордона–Фока.

Виявляється, що для кулонівського потенціалу φ воно дозволяє знайти точний вираз для енергії E' . Ми на цьому зупинимось наприкінці параграфа, а тепер, оскільки, як говорилось вище, можемо претендувати лише на поправки $\sim 1/c^2$ до нерелятивістської задачі, то обчислимо ці поправки. Уже зі структури знайденого рівняння видно, що при $c \rightarrow \infty$ з нього просто отримати рівняння Шредингера

$$\left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\varphi \right\} \psi = E' \psi.$$

Застосуємо теорію збурень. Нехай гамільтоніан нульової задачі

$$\hat{H}_0 \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)}$$

дорівнює

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\varphi,$$

а оператор збурення

$$\hat{V} = -\frac{(E' - e\varphi)^2}{2mc^2},$$

причому під енергією E' розуміємо її нульове наближення $E' \rightarrow E^{(0)} = -me^4/2\hbar^2 n^2$, $n = 1, 2, \dots$. Наше рівняння має тепер вигляд:

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E' \psi,$$

і оскільки матричні елементи теорії збурень обчислюються на хвильових функціях незбуреної задачі, то замість $E^{(0)}$ у вираз для \hat{V} можна поставити \hat{H}_0 . У результаті

$$\hat{V} = -\frac{(\hat{H}_0 - e\varphi)^2}{2mc^2} = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2}.$$

Зміст цього оператора видно з розкладу енергії вільної релятивістської частинки в ряд за степенями $1/c^2$:

$$\begin{aligned} E &= \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4} = mc^2 \sqrt{1 + \mathbf{p}^2 / m^2 c^2} \\ &= mc^2 \left(1 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{\mathbf{p}^4}{m^4 c^4} + \dots \right) \\ &= mc^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3 c^2} + \dots \end{aligned}$$

Перший член — це енергія спокою частинки, другий — звичайна кінетична енергія, а третій — це так звана поправка на залежність маси від швидкості. Саме їй і відповідає оператор \hat{V} .

Розв'язавши задачу за теорією збурень, знаходимо енергію:

$$E' = E^{(0)} + E^{(1)} + \dots,$$

$$E^{(0)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2},$$

$$n = 1, 2, \dots,$$

а першу поправку визначає діагональний матричний елемент оператора збурення, розрахований на хвильових функціях нерелятивістського атома водню:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \hat{V} \rangle = \langle n, l, m | \hat{V} | n, l, m \rangle, \\ E^{(1)} &= - \left\langle \frac{(E^{(0)} - e\varphi)^2}{2mc^2} \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left\{ (E^{(0)})^2 - 2E^{(0)} e \langle \varphi \rangle + e^2 \langle \varphi^2 \rangle \right\} \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left\{ (E^{(0)})^2 + 2E^{(0)} e^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + e^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \right\}. \end{aligned}$$

Використаймо середні значення з нерелятивістської водневої задачі (див. Приклад 1 до §41):

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{a_{\text{В}} n^2},$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{a_{\text{В}}^2 n^3 (l + 1/2)}.$$

Після елементарних обчислень знайдемо

$$E^{(1)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \times \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right),$$

де $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$ — стала тонкої структури.

Отже, як бачимо, релятивістська поправка до енергії залежить від квантового числа l і, таким чином, випадкове виродження в проблемі Кеплера знімається. Повна енергія в цьому наближенні⁴

$$E'_{nl} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right\}.$$

Систему рівнів енергії при заданому головному квантовому числі n називають тонкою структурою енергетичного спектра.

Підрахуємо розщеплення енергетичного рівня з $n = 2$ для станів $2s$ та $2p$ (див. рис. 60):

$$\Delta = E'_{21} - E'_{20},$$

$$\Delta = \frac{me^4}{\hbar^2} \frac{\alpha^2}{12}.$$

Виявляється, однак, що експериментальне значення є значно меншим, $\Delta^{\text{exp}} \simeq \Delta/3$. Рівняння Кляйна–Гордона–Фока не може описати рух електрона в атомі водню. Воно описує безспінові частинки, такі, наприклад, як піони. Зокрема, задача, яку ми розглянули, виникає при дослідженні руху π -мезонів у полі атомних ядер (π -мезонний атом).

⁴Цю формулу вперше отримав А. Зоммерфельд у межах “старої” квантової механіки.

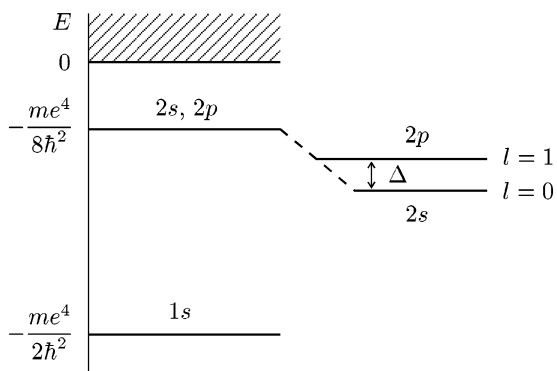


Рис. 60. Розщеплення енергетичних рівнів атома водню в теорії Кляйна–Гордона–Фока.

А тепер повернемося до знаходження точного значення енергії E' . Точне рівняння Кляйна–Гордона–Фока, яке ми виписали на початку параграфа, з кулонівським потенціалом $\varphi = |e|/r$ після елементарного розкриття в ньому квадрата $(E' - e\varphi)^2$ має вигляд:

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \left(1 + \frac{E'}{mc^2} \right) - \frac{e^4}{2mc^2 r^2} - \frac{E'^2}{2mc^2} \right] \psi = E' \psi.$$

Його можна звести до нерелятивістської задачі про атом водню. Для цього останній член у квадратних дужках перенесемо в праву частину рівняння і введемо енергію

$$E^* = E' + E'^2/2mc^2$$

та квадрат ефективного заряду

$$e^{*2} = e^2(1 + E'/mc^2).$$

Крім того, після переходу до радіального рівняння Шредингера доданок $\sim 1/r^2$ об'єднуємо з відцентровою енергією і вводимо таке позначення:

$$\hbar^2 l^*(l^* + 1) = \hbar^2 l(l + 1) - e^4/c^2,$$

тобто вводимо ефективне орбітальне квантове число

$$l^* = -1/2 + \sqrt{(l + 1/2)^2 - \alpha^2},$$

перед коренем беремо знак “+”, щоб при $\alpha = 0$ отримати $l^* = l$.

Із “зірковими” величинами релятивістське рівняння точно збігається з нерелятивістським, і тому вже “з руками в кишенях”, використовуючи формулу Бора з §41, для енергії E^* знаходимо:

$$E^* = -\frac{me^{*4}}{2\hbar^2(n_r + l^* + 1)^2},$$

n_r — радіальне квантове число, $n_r = 0, 1, 2, \dots$. Підстановка в цю формулу “зіркових” величин дає квадратне рівняння на енергію E' :

$$E' \left(1 + \frac{E'}{2mc^2}\right) = -\left(1 + \frac{E'}{mc^2}\right)^2 \frac{me^4}{2\hbar^2\left(n_r + 1/2 + \sqrt{(l + 1/2)^2 - \alpha^2}\right)^2}.$$

Звідси маємо

$$\frac{E'}{mc^2} = \left[1 + \frac{\alpha^2}{\left(n_r + 1/2 + \sqrt{(l + 1/2)^2 - \alpha^2}\right)^2}\right]^{-1/2} - 1,$$

причому перед коренем фіксуємо знак “+”, щоб забезпечити перехід до нерелятивістської теорії при $\alpha = 0$. Розклад за степенями константи тонкої структури α з урахуванням того, що головне квантове число $n = n_r + l + 1$, повертає нас до наближеної формули Зоммерфельда, яка наведена вище.

Приклад. Квантування Бора-Зоммерфельда в релятивістській проблемі Кеплера. Повна енергія релятивістського електрона в кулонівському полі ядра (без енергії спокою)

$$E = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2 - \frac{e^2}{r}.$$

Звідси маємо

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} = E + \frac{e^2}{r} + \frac{(E + e^2/r)^2}{2mc^2}.$$

Як і в нерелятивістському випадку (див. Приклад 3 до §30), запишемо квадрат імпульсу в полярних координатах:

$$\frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\varphi^2}{2mr^2} = E + \frac{e^2}{r} + \frac{(E + e^2/r)^2}{2mc^2},$$

де p_r, p_φ — радіальний та азимутальний узагальнені імпульси, канонічно спряжені до змінних r, φ .

Електрон має два ступені вільності, і отже, є дві умови квантування Бора–Зоммерфельда:

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi\hbar n_\varphi,$$

$$\oint p_r dr = 2\pi\hbar n_r,$$

де n_φ, n_r — азимутальне та радіальне квантові числа. Оскільки момент імпульсу p_φ є інтегралом руху ($p_\varphi = \text{const}$), то перша умова дає $p_\varphi = \hbar n_\varphi$, $n_\varphi = 1, 2, 3, \dots$. Число $n_\varphi \neq 0$ тому, що це відповідає “маятниковій” траєкторії, яка проходить через ядро, а за класичними уявленнями це неможливо (детальніше це обговорено у Прикладі до §44).

Друга умова квантування має такий вигляд:

$$2 \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m \left[E - \frac{p_\varphi^2}{2mr^2} + \frac{e^2}{r} + \frac{(E + e^2/r)^2}{2mc^2} \right]} dr = 2\pi\hbar n_r,$$

де r_1, r_2 — точки повороту, які знаходимо з умови рівності нулеві підкореневого виразу. Розкриємо квадрат і перепишемо цей вираз так:

$$2 \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m \left(E^* - \frac{p_\varphi^{*2}}{2mr^2} + \frac{e^{*2}}{r} \right)} dr = 2\pi\hbar n_r,$$

де (подібно, як і в основному тексті параграфа) ми ввели позначення

$$E^* = E \left(1 + E/2mc^2 \right),$$

$$p_\varphi^{*2} = p_\varphi^2 - e^4/c^2,$$

$$e^{*2} = e^2 \left(1 + E/mc^2 \right).$$

У цих позначеннях наша умова квантування формально збігається з рівнянням для нерелятивістського випадку з Прикладу 3 до §30. Тому використовуємо знайдений там результат інтегрування:

$$E^* = -\frac{me^{*4}}{2(p_\varphi^* + \hbar n_r)^2},$$

або

$$E \left(1 + \frac{E}{2mc^2} \right) = -\frac{me^4}{2\hbar^2 (\sqrt{n_\varphi^2 - \alpha^2} + n_r)^2} \left(1 + \frac{E}{mc^2} \right)^2,$$

де $\alpha = e^2/\hbar c$ — стала тонкої структури (назву ввів А. Зоммерфельд). Ми отримали для енергії E квадратне рівняння, з якого знаходимо

$$E = mc^2 \left\{ \left[1 + \alpha^2 / \left(\sqrt{n_\varphi^2 - \alpha^2} + n_r \right)^2 \right]^{-1/2} - 1 \right\}.$$

Перед коренем ми зафіксували знак плюс із тих міркувань, щоб у нерелятивістському випадку при $\alpha \rightarrow 0$ ($c \rightarrow \infty$) отримати формулу Бора. Цей вираз знайшов у 1916 році А. Зоммерфельд.

Якщо розкласти енергію E в ряд за степенями α^2 і зберегти лише члени, пропорційні до $1/c^2$, то отримуємо:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + \dots,$$

$$E^{(0)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2},$$

$$E^{(1)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \times \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{n_\varphi} - \frac{3}{4} \right),$$

$n = n_r + n_\varphi = 1, 2, 3, \dots$ — головне квантове число. Азимутальне квантове число пов'язане з орбітальним числом l : $n_\varphi = l + 1$, $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$.

Цікаво, що при $n = 2$ для $n_\varphi = 1$ ($l = 0$) та $n_\varphi = 2$ ($l = 1$) різниця енергій $\Delta = me^4/32\hbar^2 \alpha^2$ збігається з експериментально виміряною величиною на відміну від результату, який дає теорія Кляйна–Гордона–Фока. У зв'язку з цим потрібно зробити таке зауваження. У правих частинах умов квантування опущені сталі величини: $0 \leq \nu_\varphi < 1$, $0 \leq \nu_r < 1$. При виведенні правил квантування Бора–Зоммерфельда для одновимірного випадку ми бачили, що ці величини дорівнюють $1/2$. Якщо взяти це до уваги, то n_φ потрібно замінити на $n_\varphi = l + 1/2$ (точніше див. у Прикладі до §44). Звідси маємо, що у квазікласичному випадку квадрат моменту кількості руху дорівнює $\hbar^2(l + 1/2)^2$ замість точного значення $\hbar^2 l(l + 1)$.

Якщо і n_r замінити на $n_r + 1/2$, то головне квантове число $n = l + n_r + 1$ (як і повинно бути), а формула Зоммерфельда збігається з результатом теорії Кляйна–Гордона–Фока. Отже, ці “неточності” і приводять до “точної” формули Зоммерфельда.

§ 69. Рівняння Дірака

Для того щоб хвильове рівняння задовольняло основні принципи квантової механіки й теорії відносності, необхідно явно добути корінь квадратний у формулі для гамільтоніана $H = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4}$ так, щоб отримати для нього вираз, лінійний за імпульсом \mathbf{p} . Тоді часові й просторові координати будуть входити в рівняння симетрично. Це вдалось зробити П. А. М. Діракові в

1928 році. Він запропонував такий спосіб добування квадратного кореня:

$$H = (\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p})c + mc^2\beta.$$

Невідомі величини β і вектор $\boldsymbol{\alpha}$ повинні знаходитись з умови рівності квадрата релятивістського гамільтоніана квадратові правої частини цього виразу. Крім того, оскільки ми розглядаємо вільну частинку, то $\boldsymbol{\alpha}$ та β , унаслідок однорідності простору й часу, не мають залежати від координати \mathbf{r} і часу t . Така залежність указувала б на наявність силового поля. Отже, ми маємо таку умову для визначення цих невідомих величин:

$$\mathbf{p}^2c^2 + m^2c^4 = ((\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p})c + \beta mc^2)^2,$$

або

$$\mathbf{p}^2c^2 + m^2c^4 = (\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p})^2c^2 + \beta^2m^2c^4 + (\boldsymbol{\alpha}\beta + \beta\boldsymbol{\alpha})\mathbf{p}mc^3.$$

Оскільки імпульс \mathbf{p} є незалежною змінною, то отримаємо такі рівняння:

$$\mathbf{p}^2 = (\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p})^2,$$

$$\beta^2 = 1,$$

$$\boldsymbol{\alpha}\beta + \beta\boldsymbol{\alpha} = 0.$$

Якщо можна підібрати $\boldsymbol{\alpha}$ та β такими, щоб задовольнити ці умови, то можна об'єднати принципи і квантової, і релятивістської механіки. Із цих рівнянь випливає, що компоненти вектора $\boldsymbol{\alpha}$ і величини β не є звичайними числами, оскільки не переставляються між собою, а операторами чи матрицями. Надалі ми будемо відзначати це символами оператора. Отже, якщо явно розписати і першу умову через компоненти $\hat{\alpha}_x, \hat{\alpha}_y, \hat{\alpha}_z$ вектора $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$,

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = (\hat{\alpha}_x p_x + \hat{\alpha}_y p_y + \hat{\alpha}_z p_z)^2,$$

або

$$\begin{aligned} p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 &= \hat{\alpha}_x^2 p_x^2 + \hat{\alpha}_y^2 p_y^2 + \hat{\alpha}_z^2 p_z^2 + p_x p_y (\hat{\alpha}_x \hat{\alpha}_y + \hat{\alpha}_y \hat{\alpha}_x) \\ &+ p_x p_z (\hat{\alpha}_x \hat{\alpha}_z + \hat{\alpha}_z \hat{\alpha}_x) + p_y p_z (\hat{\alpha}_y \hat{\alpha}_z + \hat{\alpha}_z \hat{\alpha}_y), \end{aligned}$$

то знаходимо десять співвідношень, які повинні задовольнятися невідомими матрицями $\hat{\alpha}_x, \hat{\alpha}_y, \hat{\alpha}_z$ та $\hat{\beta}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{\beta}^2 = 1, \\ \hat{\alpha}_x^2 = 1, \\ \hat{\alpha}_y^2 = 1, \\ \hat{\alpha}_z^2 = 1, \\ \hat{\alpha}_x \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_x = 0, \\ \hat{\alpha}_y \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_y = 0, \\ \hat{\alpha}_z \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_z = 0, \\ \hat{\alpha}_x \hat{\alpha}_y + \hat{\alpha}_y \hat{\alpha}_x = 0, \\ \hat{\alpha}_x \hat{\alpha}_z + \hat{\alpha}_z \hat{\alpha}_x = 0, \\ \hat{\alpha}_y \hat{\alpha}_z + \hat{\alpha}_z \hat{\alpha}_y = 0. \end{array} \right.$$

Якщо ввести скорочені позначення для цих матриць, які називають матрицями Дірака,

$$\hat{\alpha}_1 = \hat{\alpha}_x, \quad \hat{\alpha}_2 = \hat{\alpha}_y, \quad \hat{\alpha}_3 = \hat{\alpha}_z, \quad \hat{\alpha}_4 = \hat{\beta},$$

то всі десять співвідношень компактно зображуються одним виразом⁵

$$\hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_j \hat{\alpha}_i = 2\delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3, 4.$$

Тепер ми можемо записати гамільтоніан лінійний за операторами компонент імпульсу $\hat{\mathbf{p}}$:

$$\hat{H}_D = (\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}})c + \hat{\beta}mc^2.$$

⁵Ці матриці інколи називають гіперкомплексними одиницями або числами Кліффорда. Їх увів для загального випадку $i, j = 1, \dots, n$ ще в 1878 році англійський математик Вільям Кінгдон Кліффорд (1845–1879).

Цей оператор енергії називають гамільтоніаном Дірака. Очевидно, за означенням, він повинен бути ермітовим $\hat{H}_D^+ = \hat{H}_D$. Звідси випливає, що матриці Дірака є ермітовими:

$$\hat{\alpha}^+ = \hat{\alpha}, \quad \hat{\beta}^+ = \hat{\beta}.$$

Випишемо, нарешті, знамените хвильове рівняння Дірака:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}_D \psi.$$

Воно має вигляд хвильового рівняння Шредингера і задовольняє основний постулат квантової механіки. Воно також є лоренц-інваріантним, у чому легко переконатись. Помножимо все рівняння на матрицю $\hat{\beta}$ і отримаємо

$$\hat{\beta} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\hat{\beta}(\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}})c + mc^2 \hat{\beta}^2 \right] \psi$$

або

$$\left\{ \frac{\hat{\beta} i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \hat{\beta}(\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}}) \right\} \psi = mc\psi.$$

Уведемо 4-матрицю $\hat{\gamma}^\mu$ ($\mu = 0, 1, 2, 3$) з компонентами

$$\hat{\gamma}^0 = \hat{\beta}, \quad \hat{\gamma} = \hat{\beta}\hat{\alpha},$$

що задовольняють ті самі переставні співвідношення для різних індексів, що й матриці $\hat{\beta}$, $\hat{\alpha}$, а $(\gamma^0)^2 = 1$, $(\gamma^1)^2 = -1$, $(\gamma^2)^2 = -1$, $(\gamma^3)^2 = -1$. Отже:

$$\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 2g^{\mu\nu},$$

де $g^{\mu\nu}$ — контраваріантні компоненти метричного тензора, $g^{\mu\nu} = g_{\mu\nu}$. Уведемо також оператор 4-імпульсу

$$\hat{p}^\mu = i\hbar \partial / \partial x_\mu.$$

У цих позначеннях рівняння Дірака запишемо так:

$$\gamma^\mu p_\mu \psi = mc\psi.$$

Його операторна частина, як скалярний добуток 4-векторів

$$\hat{\gamma}^\mu \hat{p}_\mu = \hat{\gamma}^0 \hat{p}_0 - \hat{\boldsymbol{\gamma}} \hat{\mathbf{p}},$$

очевидно є інваріантом щодо перетворень Лоренца, а отже, і все рівняння є релятивістськи інваріантним.

Без зусиль узагальнюємо рівняння Дірака на випадок руху зарядженої частинки в зовнішньому електромагнітному полі. А саме, замінимо $\hat{\mathbf{p}}$ на $\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c$ та $i\hbar\partial/\partial t$ на $i\hbar\partial/\partial t - e\varphi$, де e — заряд частинки, \mathbf{A} , φ — векторний та скалярний потенціали поля, і отримаємо рівняння Дірака з гамільтоніаном

$$\hat{H}_D = \left(\hat{\boldsymbol{\alpha}}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) c + e\varphi\hat{I} + mc^2\hat{\beta},$$

де скалярний добуток

$$\left(\hat{\boldsymbol{\alpha}}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) = \hat{\alpha}_x \left(\hat{p}_x - \frac{e}{c}A_x \right) + \hat{\alpha}_y \left(\hat{p}_y - \frac{e}{c}A_y \right) + \hat{\alpha}_z \left(\hat{p}_z - \frac{e}{c}A_z \right).$$

Надалі ми не будемо виписувати явно одиничну матрицю \hat{I} , вважаючи її присутньою при величинах, які не є матрицями (як наприклад, $e\varphi$).

Перехід до стаціонарного рівняння здійснюємо, як і в нерелятивістській теорії:

$$\psi(q, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\psi(q).$$

Тоді одержуємо рівняння на власні функції та власні значення для гамільтоніана Дірака:

$$\hat{H}_D\psi = E\psi.$$

§ 70. Матриці Дірака

Перейдемо тепер до встановлення явного вигляду матриць Дірака. Нехай у комутаційних співвідношеннях для них $i \neq j$:

$$\hat{\alpha}_i\hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_j\hat{\alpha}_i = 0.$$

Помножимо цю рівність на $\hat{\alpha}_i$:

$$\hat{\alpha}_i^2\hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_i\hat{\alpha}_j\hat{\alpha}_i = 0,$$

і з урахуванням того, що $\hat{\alpha}_i^2 = 1$, обчислимо шпур цього виразу, тобто суму діагональних матричних елементів:

$$\text{Sp}(\hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_i\hat{\alpha}_j\hat{\alpha}_i) = 0.$$

Під знаком шпуру можна робити циклічну перестановку матриць,

$$\text{Sp } \hat{\alpha}_j + \text{Sp } \hat{\alpha}_i^2 \hat{\alpha}_j = 0,$$

звідки маємо

$$2\text{Sp } \hat{\alpha}_j = 0,$$

оскільки $\hat{\alpha}_i^2 = 1$. Отже, шпур, або слід, будь-якої з матриць $\hat{\alpha}_j$ дорівнює нулеві:

$$\text{Sp } \hat{\alpha}_j = 0.$$

Виберемо тепер з усіх можливих зображень таке, у якому матриця $\hat{\beta}$ є діагональною:

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} \beta_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \beta_n \end{pmatrix},$$

числа β_k є дійсними, оскільки матриця $\hat{\beta}$ єрмітова. Тому що $\hat{\beta}^2 = 1$, маємо

$$\beta_1^2 = 1, \quad \beta_2^2 = 1, \quad \dots, \quad \beta_n^2 = 1,$$

це означає, що

$$\beta_1 = \pm 1, \quad \beta_2 = \pm 1, \quad \dots, \quad \beta_n = \pm 1.$$

Отже, по діагоналі в матриці $\hat{\beta}$ стоять одиниці зі знаком “плюс” або “мінус”. Причому оскільки $\text{Sp } \hat{\beta} = 0$, то кількості “плюс-одиночок” і “мінус-одиночок” збігаються. Якщо так, то порядок матриці є парним. Знову фіксуємо конкретне зображення

матриць, у якому по діагоналі в $\hat{\beta}$ стоять спочатку всі “плюс-одиниці”, а потім “мінус-одиниці”:

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

У скороченому записі

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix},$$

де через I позначена одинична матриця.

Перейдемо до комутаційного співвідношення, у якому є матриця $\hat{\beta}$:

$$\hat{\alpha}_i \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_i = 0, \quad i = 1, 2, 3.$$

Зобразимо матрицю $\hat{\alpha}_i$ у вигляді

$$\hat{\alpha}_i = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix},$$

причому величини a, b, c, d є, узагалі кажучи, матрицями і нехай однакового порядку. Випишемо тепер явно комутаційні співвідношення:

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = 0,$$

або, перемножуючи, маємо

$$\begin{pmatrix} a & -b \\ c & -d \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & b \\ -c & -d \end{pmatrix} = 0,$$

звідки

$$\begin{pmatrix} 2a & 0 \\ 0 & -2d \end{pmatrix} = 0.$$

Отже, ми отримали, що $a = 0$, $d = 0$. Таким чином, матриці $\hat{\alpha}_i$ мають такий вигляд:

$$\hat{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_i \\ \hat{\sigma}_i^+ & 0 \end{pmatrix},$$

ми прийняли $b = \hat{\sigma}_i$, $c = b^+ = \hat{\sigma}_i^+$, бо $\hat{\alpha}_i^+ = \hat{\alpha}_i$. Далі з умови $\hat{\alpha}_i^2 = 1$ маємо $\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_i = \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_i^+ = 1$, і, припускаючи, що $\hat{\sigma}^+ = \hat{\sigma}$, одержуємо $\hat{\sigma}_i^2 = 1$. Решта переставних співвідношень для $\hat{\alpha}_i$ дають для $\hat{\sigma}_1 = \hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_2 = \hat{\sigma}_y$, $\hat{\sigma}_3 = \hat{\sigma}_z$:

$$\begin{cases} \hat{\sigma}_x^2 = 1, \\ \hat{\sigma}_y^2 = 1, \\ \hat{\sigma}_z^2 = 1, \\ \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = 0, \\ \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = 0, \\ \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y = 0. \end{cases}$$

Міркування, аналогічні до попередніх, приводять до таких рівнянь:

$$\text{Sp } \hat{\sigma}_z = 0, \quad \text{Sp } \hat{\sigma}_x = 0, \quad \text{Sp } \hat{\sigma}_y = 0.$$

Знову виберемо одну з матриць діагональною. Наприклад, це зображення, у якому діагональною є матриця $\hat{\sigma}_z$. Оскільки вона ермітова і квадрат її дорівнює одиниці, то так само, як і для матриці $\hat{\beta}$, знайдемо, що

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}.$$

Аналогічно до попереднього з комутаційних співвідношень матриці $\hat{\sigma}_z$ з матрицями $\hat{\sigma}_x$ та $\hat{\sigma}_y$ знаходимо, що вони мають таку ж структуру, як і $\hat{\alpha}_i$:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & f \\ f^+ & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & g \\ g^+ & 0 \end{pmatrix}.$$

Тепер з умови $\hat{\sigma}_x^2 = 1$ знаходимо

$$\begin{pmatrix} 0 & f \\ f^+ & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & f \\ f^+ & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ff^+ & 0 \\ 0 & f^+f \end{pmatrix} = 1,$$

що дає $ff^+ = 1$, $f^+f = 1$. Очевидно, це буде справджуватись і для $\hat{\sigma}_y$: $gg^+ = 1$, $g^+g = 1$. Далі з умови

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = 0$$

знаходимо

$$\begin{pmatrix} 0 & f \\ f^+ & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & g \\ g^+ & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & g \\ g^+ & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & f \\ f^+ & 0 \end{pmatrix} = 0,$$

тобто

$$\begin{pmatrix} fg^+ & 0 \\ 0 & f^+g \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} gf^+ & 0 \\ 0 & g^+f \end{pmatrix} = 0$$

і отже,

$$fg^+ + gf^+ = 0,$$

$$f^+g + g^+f = 0.$$

Ці рівняння задовольняємо комплексними числами. Наприклад, якщо $f = 1$, то $g^+ + g = 0$, і з умови $g^+g = 1$ знаходимо $g = \pm i$. Виберемо нижній знак і приймемо $g = -i$. Тепер

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Ці матриці називають матрицями Паулі. Вони є ермітовими:

$$\hat{\sigma}_x^+ = \hat{\sigma}_x, \quad \hat{\sigma}_y^+ = \hat{\sigma}_y, \quad \hat{\sigma}_z^+ = \hat{\sigma}_z.$$

Отже, підставляючи ці вирази в матриці $\hat{\alpha}_i$, остаточно знаходимо

$$\hat{\alpha}_x = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_x & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\alpha}_y = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_y & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\alpha}_z = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_z \\ \hat{\sigma}_z & 0 \end{pmatrix},$$

або в розгорнутому вигляді

$$\hat{\alpha}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\alpha}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{\alpha}_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Ми часто будемо користуватись також скороченими позначеннями

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma} \\ \hat{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma} = \mathbf{i}\hat{\sigma}_x + \mathbf{j}\hat{\sigma}_y + \mathbf{k}\hat{\sigma}_z.$$

Зрозуміло, що матриці Дірака визначаються неоднозначно. Ми знайшли їх у деякому конкретному зображенні, у якому матриці $\hat{\beta}$ та $\hat{\sigma}_z$ є діагональними. За допомогою довільного унітарного перетворення можна знайти інший явний вигляд цих матриць. Це, однак, не вплине на фізичні результати. Чи можуть бути матриці $\hat{\alpha}_i$ не чотирирядковими, а вищого порядку? Ми бачили, що порядок цих матриць є парним і дорівнює $2n$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Якщо $n = 1$, то умов на $\hat{\alpha}_i$ виявляється забагато. Якщо $n = 3$, то цих умов замало. Отже, тоді довелось би деякі елементи вибирати якимось довільним чином. У кожному разі, при $n > 2$ ми не отримали б нових результатів.

Оскільки матриці Дірака є чотирирядковими, то і хвильова функція ψ має складнішу, ніж у теорії Шредингера, структуру і зображається як чотирирядкова матриця-стовпець:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}.$$

Отже, виходить, що поєднання в рівнянні Дірака фундаментальних принципів квантової механіки й теорії відносності породжує додаткові, як побачимо згодом, аж ніяк не тривіальні ступені вільності.

Приклад. Добування кореня квадратного з 4. Будь-яке число можна розкласти на прості множники, якщо розширити поняття останніх. Наприклад, число 4 можна зобразити як

$$4 = 2 \times 2,$$

$$4 = (-2) \times (-2),$$

але можна його записати і через “золотий переріз” греків

$$4 = (\sqrt{5} + 1) \times (\sqrt{5} - 1)$$

або як добуток комплексно спряжених чисел:

$$4 = (\sqrt{3} + i) \times (\sqrt{3} - i).$$

Можна працювати зі складнішими об'єктами і зобразити число 4 як квадрат дворядкової матриці

$$4 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$$

або іншим способом

$$4 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}.$$

Тобто ми можемо говорити про матрицю

$$\begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}$$

як про корінь квадратний з 4. Таких матриць, квадрат яких дає 4, можна набрати як ермітових, так і не ермітових цілий ряд:

$$\begin{pmatrix} 0 & -2i \\ 2i & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} - i \\ \sqrt{3} + i & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{5} - 1 \\ \sqrt{5} + 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} 0 & 2e^{-i\pi/4} \\ 2e^{i\pi/4} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2}(1 - i) \\ \sqrt{2}(1 + i) & 0 \end{pmatrix}, \dots$$

Кожна з них дає конкретну реалізацію кореня квадратного з 4. Для інших чисел читач сам легко знайде подібні зображення кореня квадратного.

Дірак, нестандартно добувши корінь квадратний, знайшов одне з конкретних зображень для гамільтоніана, яке реалізується в нашому Всесвіті, зокрема для електронів. Можливо, є й інші нетривіальні зображення цього кореня, які дадуть опис інших явищ у Всесвіті, який ми спостерігаємо, або в інших Світах.

§ 71. Рівняння неперервності

Перейдемо тепер до встановлення рівняння неперервності з рівняння Дірака. З цією метою явно випишемо рівняння Дірака для вільної частинки, а також спряжене до нього рівняння:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\hbar c(\hat{\alpha} \nabla) \psi + mc^2 \hat{\beta} \psi, \\ -i\hbar \frac{\partial \psi^+}{\partial t} = i\hbar c(\nabla \psi^+ \hat{\alpha}) + mc^2 \psi^+ \hat{\beta},$$

де матриця-рядок

$$\psi^+ = (\psi_1^* \ \psi_2^* \ \psi_3^* \ \psi_4^*).$$

Пригадаємо також, що при спряженні добутку матриць отримуємо добуток спряжених матриць у зворотному порядку. Помножимо перше рівняння на ψ^+ зліва, а друге — на ψ справа і візьмемо їхню різницю:

$$i\hbar\psi^+\frac{\partial\psi}{\partial t} + i\hbar\frac{\partial\psi^+}{\partial t}\psi = -i\hbar c\psi^+(\hat{\alpha}\nabla\psi) - i\hbar c(\nabla\psi^+\hat{\alpha})\psi,$$

або

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi^+\psi) = -c\nabla(\psi^+\hat{\alpha}\psi).$$

Видно, що це рівняння неперервності

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}\mathbf{j} = 0,$$

причому густина ймовірності $\rho = \psi^+\psi$, а густина потоку ймовірності

$$\mathbf{j} = c\psi^+\hat{\alpha}\psi.$$

Суттєво, що густина ймовірності ρ в теорії Дірака є додатно визначеною величиною. Дійсно,

$$\rho = (\psi_1^* \ \psi_2^* \ \psi_3^* \ \psi_4^*) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + |\psi_3|^2 + |\psi_4|^2 \geq 0.$$

Отже, ми позбавлені труднощів з інтерпретацією цієї величини, як це було в теорії Кляйна–Гордона–Фока. Одним несподіваним і вдалим способом обчислення квадратного кореня, таким собі “*deus ex machina*”, Дірак вирішив усі проблеми.

§ 72. Момент кількості руху в теорії Дірака

У нерелятивістській теорії орбітальний момент кількості руху $\hat{\mathbf{L}} = [\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}]$ є інтегралом руху для вільної частинки з гамільтоніаном $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m$:

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

Виявляється, однак, що для вільної частинки в теорії Дірака проєкції орбітального моменту імпульсу вже не є інтегралами руху. Щоб переконатись у цьому, достатньо обчислити комутатор будь-якої з проєкцій оператора $\hat{\mathbf{L}}$ з гамільтоніаном Дірака \hat{H}_D . Виберемо, наприклад, проєкцію \hat{L}_x . Комутатор

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{H}_D] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, (\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}})c + mc^2\hat{\beta}] \\ &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, (\hat{\alpha}_x\hat{p}_x + \hat{\alpha}_y\hat{p}_y + \hat{\alpha}_z\hat{p}_z)c] \\ &= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{\alpha}_y\hat{p}_y]c - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{\alpha}_z\hat{p}_z]c = i\hbar c(\hat{\alpha}_y\hat{p}_z - \hat{\alpha}_z\hat{p}_y) \\ &= i\hbar c[\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}}]_x. \end{aligned}$$

Аналогічно обчисливши комутатор з іншими компонентами, у загальному випадку можемо записати:

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}_D] = i\hbar c[\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}}].$$

Щоб не було непорозумінь: зліва в рівнянні маємо комутатор, а справа — векторний добуток. Крім того, пам'ятаємо, що для створення потрібної розмірності поряд з оператором $\hat{\mathbf{L}}$ є одинична матриця. Ми отримали, що

$$[\mathbf{L}, \hat{H}_D] \neq 0$$

і, таким чином, оператор $\hat{\mathbf{L}}$ не є інтегралом руху.

Неважко виправити ситуацію і знайти оператор, який у сумі з оператором $\hat{\mathbf{L}}$ утворює інтеграл руху. Для цього необхідно виконати декілька вправ на обчислення комутаторів різних операторів із гамільтоніаном Дірака. Зокрема,

$$\begin{aligned} [\hat{\sigma}_x, \hat{H}_D] &= [\hat{\sigma}_x, (\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}})c + mc^2\hat{\beta}] \\ &= [\hat{\sigma}_x, (\hat{\alpha}_x\hat{p}_x + \hat{\alpha}_y\hat{p}_y + \hat{\alpha}_z\hat{p}_z)c + mc^2\hat{\beta}]. \end{aligned}$$

Тепер

$$\begin{aligned} [\hat{\sigma}_x, \beta] &= \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & -\hat{\sigma}_x \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & -\hat{\sigma}_x \end{pmatrix} = 0. \end{aligned}$$

Тому

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{H}_D] = c\hat{p}_y[\hat{\sigma}_x, \hat{\alpha}_y] + c\hat{p}_z[\hat{\sigma}_x, \hat{\alpha}_z].$$

Обчислимо тепер комутатори в правій частині цього рівняння:

$$\begin{aligned} [\hat{\sigma}_x, \hat{\alpha}_y] &= \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_y & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_x & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] \\ [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Пригадаємо, що

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\hat{\sigma}_z,$$

і тому

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\alpha}_y] = 2i\hat{\alpha}_z.$$

Аналогічно для другого комутатора отримуємо

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\alpha}_z] = -2i\hat{\alpha}_y.$$

Отже,

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{H}_D] = c\hat{p}_y 2i\hat{\alpha}_z - c\hat{p}_z 2i\hat{\alpha}_y = -2ic[\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}}]_x.$$

Тепер, збираючи разом комутатори для інших компонент, одержимо, що

$$[\hat{\sigma}, \hat{H}_D] = -2ic[\hat{\alpha}\hat{p}].$$

Неважко зауважити, що коли цей вираз помножити на $\hbar/2$ і додати до комутатора орбітального моменту $\hat{\mathbf{L}}$ з \hat{H}_D , то матимемо нуль:

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}_D] + \frac{\hbar}{2}[\hat{\sigma}, \hat{H}_D] = 0$$

або

$$\left[\hat{\mathbf{L}} + \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}, \hat{H}_D \right] = 0.$$

Виходить, що оператор

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}$$

комутує з гамільтоніаном Дірака, а отже, він є інтегралом руху.

Якщо орбітальний момент кількості руху $\hat{\mathbf{L}} = 0$, тобто ми розглядаємо частинку в системі координат, у якій вона як ціле не рухається, то величина

$$\hat{\mathbf{J}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}.$$

Таким чином, це є не що інше, як власний механічний момент частинки, або, як кажуть, спин частинки. Його позначають також через $\hat{\mathbf{s}}$:

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}.$$

Компоненти цього оператора підкоряються звичайним комутативним співвідношенням для моменту імпульсу

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z,$$

$$[\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hbar\hat{s}_y,$$

$$[\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hbar\hat{s}_x,$$

які впливають з алгебри матриць Паулі, і діють вони на внутрішні ступені вільності частинки. Докладно ми дослідили властивості цього оператора та його власних функцій у §35, тому не будемо тут повторювати цих формул, а лише нагадаємо, що квадрат оператора спіну

$$\hat{s}^2 = \frac{\hbar^2}{4} \hat{\sigma}^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\hat{\sigma}_x^2 + \hat{\sigma}_y^2 + \hat{\sigma}_z^2) = \hbar^2 \frac{3}{4} = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right).$$

Звідси випливає, що власне значення квадрата власного моменту кількості руху частинки визначається квантовим числом $j = 1/2$. Або, іншими словами, спін частинки, рух якої описується рівнянням Дірака, дорівнює $1/2$. Ще один несподіваний і цікавий результат: строге об'єднання релятивістської і квантової теорій натурально породжує нові якості фізичних об'єктів без штучного введення їх "руками".

§ 73. Вільний рух релятивістської частинки

Дослідимо на основі рівняння Дірака рух вільної частинки. Робимо підстановку

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

і переходимо до стаціонарного рівняння

$$\hat{H}_D \psi = E \psi,$$

$$\hat{H}_D = (\hat{\alpha} \hat{\mathbf{p}})c + \hat{\beta} mc^2.$$

Хвильова функція $\psi = \psi(q)$ залежить як від просторових, так і від спінових змінних, що представляють внутрішні ступені вільності. Під q розуміємо і просторові, і спінові змінні. Оскільки частинка вільна, то її хвильова функція пропорційна до плоскої хвилі:

$$\psi(q) = \frac{e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}}{\sqrt{V}} U.$$

Функцію U , яка залежить від внутрішніх ступенів вільності і зображається чотирирядковою матрицею-стовпцем

$$U = \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \\ U_4 \end{pmatrix},$$

називають спінором. Підстановка функції ψ в рівняння Дірака дає

$$\{(\hat{\alpha}\mathbf{p})c + mc^2\hat{\beta}\}U = EU,$$

тут \mathbf{p} — уже є імпульсом частинки, а не оператором. З умови нормування хвильової функції

$$\int \psi^\dagger \psi dq = 1$$

випливає умова нормування спінора:

$$U^\dagger U = 1.$$

Запишемо тепер наше рівняння в такому вигляді:

$$\left\{ \begin{pmatrix} 0 & (\hat{\sigma}\mathbf{p})c \\ (\hat{\sigma}\mathbf{p})c & 0 \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \right\} U = EU.$$

Нехай

$$U = \text{const} \times \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix},$$

і ми отримуємо систему двох матричних рівнянь

$$\begin{cases} (\hat{\sigma}\mathbf{p})c\chi + mc^2\varphi = E\varphi, \\ (\hat{\sigma}\mathbf{p})c\varphi - mc^2\chi = E\chi, \end{cases}$$

або

$$\begin{cases} (mc^2 - E)\varphi + (\hat{\sigma}\mathbf{p})c\chi = 0, \\ (\hat{\sigma}\mathbf{p})c\varphi - (E + mc^2)\chi = 0. \end{cases}$$

Маємо систему двох алгебраїчних лінійних однорідних рівнянь, умовою нетривіальності розв'язку якої є рівність нулеві її визначника:

$$\begin{vmatrix} mc^2 - E & (\hat{\sigma}\mathbf{p})c \\ (\hat{\sigma}\mathbf{p})c & -(E + mc^2) \end{vmatrix} = 0.$$

Розкриваючи його, маємо

$$-(mc^2 - E)(E + mc^2) - (\hat{\sigma}\mathbf{p})^2 c^2 = 0,$$

або

$$E^2 - m^2 c^4 - p^2 c^2 = 0,$$

тому що

$$(\hat{\sigma}\mathbf{p})^2 = p^2.$$

Знаходимо корені цього рівняння для невідомої величини E ,

$$E_{1,2} = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4},$$

і вводимо позначення

$$E_1 = E_+ = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4},$$

$$E_2 = E_- = -\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}.$$

Ми отримали спектр енергії для вільної релятивістської частинки. Перший корінь E_+ — це звичний нам із теорії відносності вираз для енергії. Другий корінь E_- з від'ємним знаком, з погляду здорового глузду, або, як ми кажемо, з фізичних міркувань, не слід брати до уваги. Адже в цьому випадку можливе безмежне витрачання енергії частинки з перетворенням її в корисну роботу — *perpetuum mobile*. Однак відкидання розв'язків із від'ємними

значеннями енергії приведе до того, що система власних функцій буде неповною. Будь-яку хвильову функцію ми зможемо розкласти в ряд за власними функціями оператора \hat{H}_D для вільної частинки лише тоді, коли візьмемо до уваги всі розв'язки. Таким чином, необережне відкидання “з фізичних міркувань” розв'язків з від'ємними значеннями енергії може залишити поза розглядом чимало цікавих явищ (насправді це так і є). Відкладемо обговорення цієї “плюс-мінус” проблеми, а зараз учинимо формально і збережемо всі розв'язки як із додатними, так і з від'ємними значеннями енергії.

Нехай тепер $E = E_+$, і з другого рівняння системи знаходимо

$$\chi = \frac{(\hat{\sigma}\mathbf{p})c\varphi}{E_+ + mc^2}.$$

У нерелятивістській межі $c \rightarrow \infty$, $E_+ \rightarrow mc^2$ бачимо, що

$$\chi \sim \frac{v}{c}\varphi.$$

Тобто при переході до нерелятивістської теорії при $E = E_+$ основну роль відіграє функція φ , а χ є малою. Для від'ємних значень енергії $E = E_- = -E_+$ з першого рівняння отримаємо

$$\varphi = \frac{(\hat{\sigma}\mathbf{p})c\chi}{E_- - mc^2} = -\frac{(\hat{\sigma}\mathbf{p})c\chi}{E_+ + mc^2}.$$

Тепер при $c \rightarrow \infty$, $E_- \rightarrow -mc^2$ бачимо, що

$$\varphi \simeq -\frac{v}{c}\chi$$

і отже, при переході до нерелятивістської теорії основну роль відіграє функція χ .

Знайдемо сталу нормування у виразі для U . Якщо $E = E_+$, то, визначаючи функцію χ з другого рівняння, маємо:

$$U = \text{const} \times \left(\begin{array}{c} \varphi \\ \frac{(\hat{\sigma}\mathbf{p})c}{E_+ + mc^2}\varphi \end{array} \right).$$

Підставимо цей вираз в умову нормування $U^+U = 1$ і знаходимо

$$|\text{const}|^2 \times \left(\varphi^+ \varphi^+ \frac{(\hat{\sigma}\mathbf{p})c}{E_+ + mc^2} \right) \\ \times \left(\begin{array}{c} \varphi \\ \frac{(\hat{\sigma}\mathbf{p})c}{E_+ + mc^2} \varphi \end{array} \right) = 1.$$

Перемножуючи матриці, маємо

$$|\text{const}|^2 \left\{ \varphi^+ \varphi + \frac{p^2 c^2}{(E_+ + mc^2)^2} \varphi^+ \varphi \right\} = 1.$$

Виберемо φ так, щоб вона була нормована на одиницю:

$$\varphi^+ \varphi = 1.$$

Звідси одержуємо з точністю до фазового множника

$$\text{const} = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2}}.$$

Вимагатимемо, щоб функція φ , яка є головною в нашому випадку, була власною функцією оператора проекції спіну $\hat{\sigma}_z$ частинки на вісь z (а тим самим і $\hat{\sigma}^2$). Отже,

$$\frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z \varphi = \hbar m \varphi, \quad m = \pm 1/2.$$

З виразу

$$\varphi = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

при $\varphi_1 = 1$, $\varphi_2 = 0$ ми отримуємо стан “спін уверх”

$$\varphi_{\uparrow} = |\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

а при $\varphi_1 = 0, \varphi_2 = 1$ маємо стан “спін униз”

$$\varphi_{\downarrow} = |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Тепер залишилось знайти явні вирази для спінора. Спочатку відшукаємо спінорну функцію для стану “спін уверх” з енергією $E = E_+$:

$$U_{E_+, \uparrow} = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{(\hat{\sigma} \mathbf{p})c}{E_+ + mc^2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix}.$$

Виконаймо прості дії:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma} \mathbf{p} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \hat{\sigma}_x p_x \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \hat{\sigma}_y p_y \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \hat{\sigma}_z p_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= p_x \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + p_y \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &+ p_z \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = p_x \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + p_y \begin{pmatrix} 0 \\ i \end{pmatrix} \\ &+ p_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_z \\ p_x + ip_y \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Таким чином,

$$U_{E_+, \uparrow} = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{p_z c}{E_+ + mc^2} \\ \frac{(p_x + ip_y)c}{E_+ + mc^2} \end{pmatrix}.$$

Аналогічно знаходимо

$$U_{E_+, \downarrow} = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{(p_x - ip_y)c}{E_+ + mc^2} \\ \frac{-p_z c}{E_+ + mc^2} \end{pmatrix}.$$

Переходимо тепер до розгляду випадку від'ємних значень енергії $E = E_- = -E_+$. З першого рівняння визначаємо функцію φ і підставляємо в U :

$$U = \text{const} \times \begin{pmatrix} -\frac{(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{p})c}{E_+ + mc^2}\chi \\ \chi \end{pmatrix}.$$

З умов нормування

$$U^+ U = 1, \quad \chi^+ \chi = 1$$

знаходимо сталу нормування, яка має той самий вигляд, що і для E_+ :

$$\text{const} = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2}}.$$

Знову головну функцію, якою тепер є χ , вибираємо власною функцією оператора спіну частинки \hat{s}_z :

$$\frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z \chi = \hbar m \chi, \quad m = \pm 1/2,$$

$$\chi_{\uparrow} = |\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\chi_{\downarrow} = |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Повторюючи кроки попереднього випадку, знаходимо відповідні спінори:

$$U_{E-, \uparrow} = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2}} \begin{pmatrix} -\frac{p_z c}{E_+ + mc^2} \\ \frac{(p_x + ip_y)c}{E_+ + mc^2} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$U_{E-, \downarrow} = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 c^2 / (E_+ + mc^2)^2}} \begin{pmatrix} -\frac{(p_x - ip_y)c}{E_+ + mc^2} \\ \frac{p_z c}{E_+ + mc^2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Для того щоб дати інтерпретацію отриманих розв'язків, обчислимо за їхньою допомогою густину потоку

$$\mathbf{j} = c\psi^+ \hat{\boldsymbol{\alpha}} \psi.$$

Підставляючи в цей вираз явний вигляд хвильових функцій, отримуємо

$$\mathbf{j} = \frac{c}{V} U^+ \hat{\boldsymbol{\alpha}} U.$$

Почнемо розрахунок з x -компоненти:

$$\begin{aligned}
 j_x &= \frac{c}{V} \frac{1}{1+p^2c^2/(E_+ + mc^2)^2} (U_1^* \ U_2^* \ U_3^* \ U_4^*) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \\ U_4 \end{pmatrix} \\
 &= \frac{c}{V} \frac{1}{1+p^2c^2/(E_+ + mc^2)^2} (U_1^* \ U_2^* \ U_3^* \ U_4^*) \begin{pmatrix} U_4 \\ U_3 \\ U_2 \\ U_1 \end{pmatrix} \\
 &= \frac{c}{V} \frac{1}{1+p^2c^2/(E_+ + mc^2)^2} (U_1^*U_4 + U_2^*U_3 + U_3^*U_2 + U_4^*U_1).
 \end{aligned}$$

Тепер конкретизуємо задачу і обчислимо j_x для додатних значень енергії частинки зі спіном, напрямленим уверх $U = U_{E_+, \uparrow}$:

$$\begin{aligned}
 j_x &= \frac{c}{V} \frac{1}{1+p^2c^2/(E_+ + mc^2)^2} \left\{ \frac{(p_x + ip_y)c}{E_+ + mc^2} + \frac{(p_x - ip_y)c}{E_+ + mc^2} \right\} \\
 &= \frac{c}{V} \frac{1}{1+p^2c^2/(E_+ + mc^2)^2} \frac{2p_x c}{E_+ + mc^2} \\
 &= \frac{(E_+ + mc^2)2p_x c^2}{V[(E_+ + mc^2)^2 + p^2c^2]} = \frac{p_x c^2}{VE_+}.
 \end{aligned}$$

Ми отримали, таким чином,

$$j_x = \frac{p_x c^2}{VE_+}.$$

Цей вираз у нерелятивістській межі $c \rightarrow \infty$, коли $E_+ = mc^2$, переходить у добре відому формулу для густини потоку

$$j_x = \frac{p_x}{Vm} = \rho v_x,$$

де $\rho = 1/V$ — густина частинок, а v_x — x -компонента швидкості.

Нехай тепер енергія $E = E_- = -E_+$ і спінор $U = U_{E_-, \uparrow}$ зображає стан “спін уверх”. Для тієї ж x -компоненти вектора потоку легко отримуємо

$$j_x = -\frac{p_x c^2}{VE_+}.$$

Отже, для будь-якого значення енергії E можна записати

$$j_x = \frac{p_x c^2}{VE},$$

а у векторній формі

$$\mathbf{j} = \frac{\mathbf{p}c^2}{VE}.$$

Ми бачимо, що коли є розв’язок рівняння Дірака з від’ємним значенням енергії, то він відповідає рухові частинки в протилежному напрямку щодо її руху при додатній енергії.

Щоб просунутися далі в поясненні отриманих розв’язків, корисно зробити “репліку вбік” і розглянути два прості шкільні приклади. У першому проаналізуємо рух на площині xOy класичної частинки, що несе заряд e в однорідному електричному полі \mathcal{E} , напрямленому вздовж осі y , з такими початковими умовами:

$$t = 0, \quad \dot{x} = v, \quad x = 0, \quad \dot{y} = 0, \quad y = 0.$$

Рівняння руху:

$$m\ddot{x} = 0, \quad m\ddot{y} = e\mathcal{E}.$$

Розв’язки:

$$x = vt,$$

$$y = \frac{e\mathcal{E}}{2m}t^2.$$

Виключимо час і знайдемо рівняння траєкторії

$$y = \frac{e\mathcal{E}}{2mv^2}x^2.$$

Запишемо його через початкову енергію частинки $E = mv^2/2$:

$$y = \frac{e\mathcal{E}}{4E}x^2.$$

Якщо розглянути траєкторію руху частинки з додатною енергією $E = E_+$ і з додатним зарядом $e_+ = |e|$, то вона збігається з траєкторією для від'ємного заряду $e_- = -|e|$, який має від'ємну енергію $E = E_- = -E_+$. А траєкторія частинки із зарядом e і від'ємною енергією збігається з траєкторією частинки, що має протилежний заряд $(-e)$ і додатну енергію. Це ілюструє рис. 61.

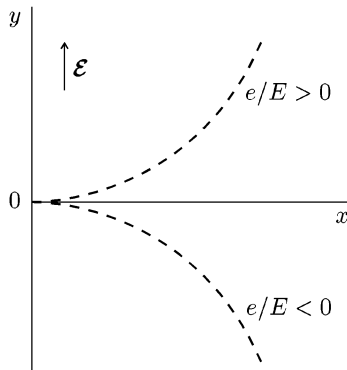


Рис. 61. Класична траєкторія руху частинки в електричному полі.

Другий приклад — це рух зарядженої частинки в однорідному магнітному полі напруженості \mathcal{H} . Рівняння руху:

$$\dot{\mathbf{p}} = \frac{e}{c} [\mathbf{v}\mathcal{H}].$$

Оскільки $v = \text{const}$, то з виразу

$$\mathbf{p} = \frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = \frac{E}{c^2}\mathbf{v}$$

знаходимо

$$\dot{\mathbf{v}} = \frac{ec}{E} [\mathbf{v}\mathcal{H}].$$

Знову ми бачимо, що закони руху залежать лише від знака відношення e/E : тобто рух з від'ємною енергією — це рух із зарядом $(-e)$.

Отже, ми можемо дати таку інтерпретацію для станів з від'ємною енергією E_- . Їх можна розглядати як стани, що описують частинки з додатною енергією, але з протилежним зарядом.

Після цих попередніх міркувань сформулюємо гіпотезу Дірака щодо природи вакууму. Щоб уникнути спостережувальності частинок з від'ємною енергією, Дірак увів означення вакууму як такого стану фізичного простору, у якому всі стани із від'ємною енергією зайняті частинками (море Дірака), а всі стани з додатною енергією є вільними. Причому якщо мова йде про фермі-частинки, такі, як електрони, то в кожному стані, згідно з принципом Паулі, є лише одна частинка. Ми знову опинились перед таємницею природи Вакууму. Слова про те, що всі стани з від'ємними значеннями енергії зайняті, є не більше ніж заклинання, оскільки виникає ряд простих питань про безмежну енергію, безмежний заряд, стійкість і т.д., які залишаються без відповіді. Отже, дух Порожнечі не так просто схопити⁶.

Якщо під дією зовнішніх сил один з електронів здійснює квантовий перехід з моря Дірака в незайняті стани додатної енергії, то звільнений стан з від'ємною енергією поводить себе як частинка з додатною енергією і додатним зарядом (див. рис. 62). Спочатку Дірак ототожнював ці стани з протонами. За його словами, у той час не так легко було наважитись, як тепер, на нову частинку, тому він обережно підходив до інтерпретації діркових станів.

6

Мефістофель:

... Ти знаєш жах порожнявих просторів
І вічне безгоміння самоти?

Фауст:

... Я й сам незгірше знавсь на тому —
Вивчав пuste, навчав пустому,
І що пильніш заглиблювався в річ,
То більше в ній являлось протиріч.

(Й.-В. Гете "Фауст". Переклад М. Лукаша.)

Розвинута ним теорія є симетричною стосовно частинок з від'ємним та додатним зарядами, і, на думку Дірака, відповідальною за спостережувану асиметрію властивостей електрона і протона могла бути міжелектронна взаємодія. Дірак усвідомлював її недостатність для пояснення такої великої різниці їхніх мас і завершив свою книжку (P. A. M. Dirac. The principles of quantum mechanics. Oxford, 1930) словами: можливо, що усунути цю трудність можна буде тоді, коли краще розумітимемо природу взаємодії. Пізніше Г. Вейль з міркувань симетрії показав, що ця частинка повинна мати масу електрона. Так Дірак теоретично відкрив позитрон.

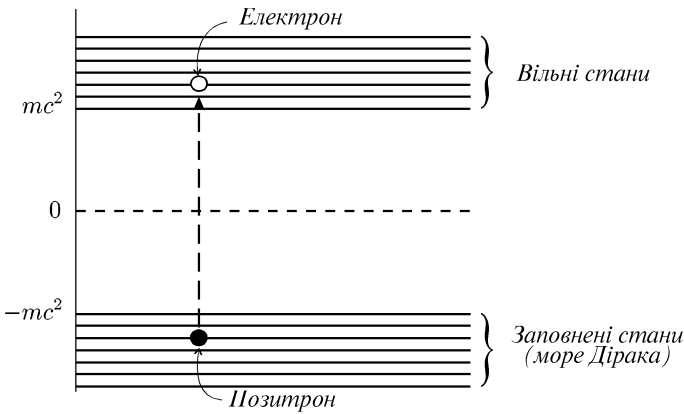


Рис. 62. Енергетичний спектр релятивістської частинки.

Експериментально позитрон виявив американський фізик К. Д. Андерсон у 1932 році в космічних променях. Вивчаючи фотографії з камери Вільсона, він помітив аномальні треки частинок із масою, близькою до маси електрона з додатним елементарним зарядом. Цікаво, що англійський фізик П. Блекетт мав велику серію фотографій з такими треками, але він хотів довести строго, що це частинки, напрямок руху яких спрямований до камери Вільсона, а не з неї, тобто, що ці частинки справді мають додатний заряд. Тим часом К. Д. Андерсон, маючи одну фотографію, з американською прагматичністю оголосив свій ви-

нахід і отримав у 1936 році Нобелівську премію за відкриття позитрона.

Головною аргументацією для збереження розв'язків із від'ємними енергіями є квантові переходи з моря Дірака у стани з додатними енергіями. У класичній механіці, де енергія набуває лише неперервних значень, такі переходи “зі стрибками” є неможливими. Квантовий перехід електрона з діраківського моря станів із від'ємною енергією може відбуватись різними шляхами. Наприклад, такий перехід може бути спричинений фотонами, якщо їх енергія більша, ніж ширина забороненої зони $2mc^2$. Це процес народження електронно-позитронної пари. Спостерігається і зворотний процес електронно-позитронної анігіляції, який, як і прямий процес, вимагає, відповідно до закону збереження енергії–імпульсу, третього тіла. Перш ніж анігілювати, як правило, на два фотони, електронно-позитронна пара утворює зв'язаний стан, який називають позитронієм. П. А. М. Дірак і передбачив таке одночасне зникнення частинок із виділенням енергії у вигляді випромінювання.

Насамкінець зауважимо, що хоча для цього аналізу ми вибрали електрон, але зрозуміло, що ця інтерпретація теорії Дірака застосовна до всіх частинок, спин яких дорівнює $1/2$.

Відступ.

Про П. А. М. Дірака, який часто пропонував несподівані рішення, розповідають цікаву історію, що стосується певною мірою проблеми від'ємних значень енергій для вільної релятивістської частинки.

На одній з вечірок, у якій брав участь молодий Дірак, була запропонована задача про рибалок: троє рибалок ловили рибу на острові в морі, де їх затримала на ніч буря. Прокинувшись уранці (буря вже втихла), один із рибалок вирішив не будити друзів, а взяти свою частку риби й на своєму човні поплисти на берег. Але він зауважив, що, якщо вилов розділити на трьох, одна рибина є зайвою. Він її викинув, взяв свою долю і поплив на берег. Другий рибалка, прокинувшись і не знаючи, що його товариш уже відплив, опинився в такому ж становищі: щоб розділити рибу на трьох, одну довелося викинути. З третім рибалкою історія повторилась. Питання: скільки було рибин спочатку? Дірак миттєво дав відповідь, не соромлячись її абсурдності: було мінус дві рибини. З погляду математики — це одна з можливих відповідей. Загальний розв'язок цієї задачі є простим. Якщо було N рибин, то після того, як перший рибалка забрав свою долю, залишилось $2(N - 1)/3$, після другого залишилось $2[2(N - 1)/3 - 1]/3 = 2(2N - 5)/9$, а після третього — $2[2(2N - 5)/9 - 1]/3 = 2(4N - 19)/27$. Останнє число повинно бути кратним цілим до двох, оскільки воно розраховувалося на двох рибалок.

Отже, $2(4N - 19)/27 = 2m$, або $4N - 19 = 27m$, m — ціле число. Остаточню $N = 5 + 7m - (1 + m)/4$. Відповідь дають числа $m = 4k - 1$, $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $m = 3$, $N = 25$; $m = 7$, $N = 52$, \dots . Але відповідь дають і $m = -1$, $N = -2$; $m = -5$, $N = -29$, \dots . “Моментальна” відповідь Дірака $N = -2$, не стримала його своєю “незрозумілістю” — це яскравий приклад нестандартних підходів П. А. М. Дірака до багатьох задач теоретичної фізики (дивне добування кореня квадратного та отримання рівняння Дірака, магнітний заряд — монополь Дірака, “закон” великих чисел та проблеми космології, спіні, від’ємні значення енергії та позитрон. . .).

§ 74. Сферичний спінор

Власні функції моменту кількості руху в загальному випадку ми знайшли в §33. У §35 окремо був розглянутий випадок для спіну $1/2$, тобто коли квантове число, що визначає власне значення квадрата моменту кількості руху і максимальне значення його проєкції $j = 1/2$. Тут ми дослідимо випадок, коли момент кількості руху визначається сумою орбітального і спінового моментів:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{s}},$$

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}.$$

Правила комутації для компонент повного моменту $\hat{\mathbf{J}}$ є, очевидно, тими самими, що й для компонент операторів $\hat{\mathbf{L}}$ та $\hat{\mathbf{s}}$. Компоненти операторів $\hat{\mathbf{s}}$ та $\hat{\mathbf{L}}$ комутують між собою, оскільки діють на різні змінні: оператор $\hat{\mathbf{L}}$ — на просторові координати частинки, а $\hat{\mathbf{s}}$ — на спінові змінні, що представляють її внутрішні ступені вільності. З уваги на це будь-яка компонента оператора $\hat{\mathbf{J}}$ комутує з його квадратом $\hat{\mathbf{J}}^2$. Отже, вони мають спільну систему власних функцій і відповідно власних значень: $\hbar m$ та $\hbar^2 j(j + 1)$. Крім того, оператор $\hat{\mathbf{J}}^2$ комутує з $\hat{\mathbf{L}}^2$ і $\hat{\mathbf{s}}^2$. Справді,

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 + 2(\hat{L}_x\hat{s}_x + \hat{L}_y\hat{s}_y + \hat{L}_z\hat{s}_z),$$

і оскільки $\hat{\mathbf{L}}^2$ комутує сам зі собою та з компонентами \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z , а також з \hat{s}^2 та \hat{s}_x , \hat{s}_y , \hat{s}_z , то він комутує і з $\hat{\mathbf{J}}^2$. Те ж саме стосується оператора $\hat{\mathbf{s}}^2$. Отже, оператори $\hat{\mathbf{J}}^2$, $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{s}}^2$ мають спільну систему власних функцій і представляють величини, які можуть

бути вимірюваними одночасно. Разом з ними може бути вимірюваним і скалярний добуток

$$\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2),$$

як і добуток

$$\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2).$$

Власні значення цих величин відповідно дорівнюють

$$\frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]$$

та

$$\frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) + \frac{3}{4} \right].$$

Квантове число j , згідно з загальним правилом додавання моментів з §33, може набувати такі значення: $j = l \pm 1/2$.

Знайдемо тепер систему власних функцій для всіх цих комутуючих між собою операторів. Пишемо рівняння на власні функції та власні значення:

$$\hat{\mathbf{J}}^2\psi = \hbar^2 j(j+1)\psi,$$

$$\hat{J}_z\psi = \hbar m_j\psi.$$

Функція ψ є дворядковою матрицею-стовпцем:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}.$$

Запишемо перше рівняння в явній формі, розкриваючи квадрат оператора $\hat{\mathbf{J}}$:

$$(\hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{s}})\psi = \hbar^2 j(j+1)\psi.$$

Зважаючи на те, що ψ є власною функцією $\hat{\mathbf{L}}^2$ та $\hat{\mathbf{s}}^2$, маємо

$$\left[\hbar^2 l(l+1) + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar\hat{\mathbf{L}}\hat{\boldsymbol{\sigma}} - \hbar^2 j(j+1) \right] \psi = 0,$$

причому ψ_1 та ψ_2 є сферичними функціями з орбітальним квантовим числом l . Розпишемо матриці:

$$\begin{aligned} & \left[\hbar^2 l(l+1) + \frac{3}{4} \hbar^2 - \hbar^2 j(j+1) \right] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \\ & + \left[\hbar \hat{L}_x \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \hbar \hat{L}_y \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \right. \\ & \left. + \hbar \hat{L}_z \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = 0. \end{aligned}$$

Звідси знаходимо систему двох рівнянь для ψ_1 та ψ_2 :

$$\hbar^2 \left[l(l+1) + \frac{3}{4} - j(j+1) \right] \psi_1 + \hbar(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)\psi_2 + \hbar\hat{L}_z\psi_1 = 0,$$

$$\hbar^2 \left[l(l+1) + \frac{3}{4} - j(j+1) \right] \psi_2 + \hbar(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\psi_1 - \hbar\hat{L}_z\psi_2 = 0.$$

Якщо прийняти в другому рівнянні $\psi_1 = C_1 Y_{l,m}$ і врахувати, що

$$(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)Y_{l,m} = \hbar\sqrt{(l+1+m)(l-m)} Y_{l,m+1},$$

то для його задоволення необхідно взяти $\psi_2 = C_2 Y_{l,m+1}$. При цьому задовольняється і перше рівняння тому, що

$$(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)Y_{l,m+1} = \hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_{l,m}.$$

Отже, маємо:

$$\left[l(l+1) + \frac{3}{4} - j(j+1) + m \right] C_1 + \sqrt{(l-m)(l+m+1)} C_2 = 0,$$

$$\sqrt{(l+1+m)(l-m)} C_1 + \left[l(l+1) + \frac{3}{4} - j(j+1) - (m+1) \right] C_2 = 0.$$

Визначник цієї системи лінійних однорідних рівнянь повинен дорівнювати нулеві:

$$\left[l(l+1) + \frac{3}{4} - j(j+1) + m \right] \left[l(l+1) + \frac{3}{4} - j(j+1) - (m+1) \right] - (l-m)(l+m+1) = 0.$$

Це бікватратне рівняння для квантового числа j з урахуванням того, що $j > 0$, дає, як і повинно бути:

$$j = l \pm \frac{1}{2}.$$

Нехай $j = l + 1/2$. З першого рівняння для коефіцієнтів C_1, C_2 знаходимо, що

$$C_2 = \sqrt{\frac{l-m}{l+m+1}} C_1.$$

Якщо $j = l - 1/2$, то це рівняння дає

$$C_2 = -\sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}} C_1.$$

Таким чином, для $j = l + 1/2$ функція

$$\psi = C_1 \left(\begin{array}{c} Y_{l,m} \\ \sqrt{\frac{l-m}{l+m+1}} Y_{l,m+1} \end{array} \right).$$

З умови нормування

$$\int \psi^+ \psi dq = 1$$

знаходимо сталу нормування C_1 :

$$|C_1|^2 \int d\Omega \left(Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta, \varphi) + \frac{l-m}{l+m+1} Y_{l,m+1}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m+1}(\theta, \varphi) \right) = 1.$$

Оскільки сферичні функції нормовані, то звідси

$$C_1 = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}.$$

Отже, для $j = l + 1/2$ хвильова функція

$$\psi_{l,m}^{(j)} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \\ \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{l,m+1}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}.$$

Аналогічно для випадку $j = l - 1/2$ маємо

$$\psi_{l,m}^{(j)} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \\ -\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{l,m+1}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}.$$

Ці функції називають сферичними спінорами.

Квантове число $m_j = m + 1/2$, в чому легко переконуємось прямою підстановкою знайдених сферичних спінорів у рівняння на власні значення для оператора $J_z = \hat{L}_z + \hbar\hat{\sigma}_z/2$. Причому, при $j = l + 1/2$ максимальне значення $m = l$, як видно з виразу для $\psi_{l,m}^{(j)}$, і отже, максимальне значення $m_j = l + 1/2 = j$; мінімальне значення $m = -l - 1$, тобто $m_j = -l - 1/2 = -j$. Для випадку $j = l - 1/2$ максимальне $m = l - 1$ і відповідно, $m_j = l - 1/2 = j$; мінімальне $m = -l$ і $m_j = -l + 1/2 = -j$. Отже, квантове число m_j змінюється в межах $-j \leq m_j \leq j$ відповідно до загального правила.

§ 75. Рівняння Паулі

Нас цікавитиме нерелятивістський перехід у рівнянні Дірака для частинки із зарядом e в електромагнітному полі з потенціалами V та \mathbf{A} :

$$\hat{H}_D \psi = E \psi,$$

$$\hat{H}_D = \left(\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) c + eV + \hat{\beta} m c^2.$$

Здійсимо в цьому рівнянні формальний розклад за степенями $1/c$. Запишемо його як систему двох матричних рівнянь

$$\left\{ \left(\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) c + eV + \hat{\beta} m c^2 \right\} \psi = E \psi.$$

$$\left\{ \begin{pmatrix} 0 & \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) c \\ \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) c & 0 \end{pmatrix} + eV \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} mc^2 \right\} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$$

або в явному вигляді

$$\left(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) c \chi + eV \varphi + mc^2 \varphi = E \varphi,$$

$$\left(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) c \varphi + eV \chi - mc^2 \chi = E \chi.$$

Будемо розглядати рух власне електрона, коли $E > 0$ і головною є функція φ . Ми виключаємо позитронні стани підстановкою в перше рівняння системи функції

$$\chi = \frac{1}{E + mc^2 - eV} c \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \varphi,$$

визначеної з другого рівняння. Тепер для функції φ з першого рівняння маємо:

$$\left\{ \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \frac{c^2}{E + mc^2 - eV} \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) + eV \right\} \varphi = (E - mc^2) \varphi.$$

Відраховуючи енергію від енергії спокою $E = mc^2 + E'$, запишемо це рівняння в такому вигляді:

$$\left\{ \frac{1}{2m} \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \frac{1}{1 + (E' - eV)/2mc^2} \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) + eV \right\} \varphi = E' \varphi.$$

Тепер ми маємо змогу перейти в ньому до нерелятивістської межі, коли

$$(E' - eV)/2mc^2 \ll 1.$$

Квазірелятивістське наближення з точністю до $1/c$ отримуємо, якщо знехтуємо цим членом у знаменнику першого доданка в

рівнянні:

$$\left[\frac{(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A})^2}{2m} + eV \right] \varphi = E' \varphi.$$

Розпишемо тепер квадрат оператора в ньому. Розгляньмо загальніший випадок, коли у вираз $(\hat{\sigma} \mathbf{a})(\hat{\sigma} \mathbf{b})$ входять довільні оператори \mathbf{a} та \mathbf{b} . Маємо:

$$\begin{aligned} (\hat{\sigma} \mathbf{a})(\hat{\sigma} \mathbf{b}) &= (\hat{\sigma}_x a_x + \hat{\sigma}_y a_y + \hat{\sigma}_z a_z)(\hat{\sigma}_x b_x + \hat{\sigma}_y b_y + \hat{\sigma}_z b_z) \\ &= \hat{\sigma}_x^2 a_x b_x + \hat{\sigma}_y^2 a_y b_y + \hat{\sigma}_z^2 a_z b_z + \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y a_x b_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x a_y b_x + \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z a_x b_z \\ &\quad + \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x a_z b_x + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z a_y b_z + \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y a_z b_y = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z \\ &\quad + i \hat{\sigma}_z (a_x b_y - a_y b_x) + i \hat{\sigma}_y (a_z b_x - a_x b_z) + i \hat{\sigma}_x (a_y b_z - a_z b_y) \\ &= (\mathbf{ab}) + i(\hat{\sigma}[\mathbf{ab}]). \end{aligned}$$

У нашому випадку

$$\mathbf{a} = \mathbf{b} = \hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c$$

і, таким чином,

$$\left(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 = \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + i \left(\hat{\sigma} \left[\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right] \right).$$

Тепер

$$\begin{aligned} \left[\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right] &= [\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{p}}] - \frac{e}{c}(-i\hbar)[\nabla \mathbf{A}] \\ &\quad + \frac{e}{c}[\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}] - \frac{e}{c}[\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{p}}] + \frac{e^2}{c^2}[\mathbf{A}\mathbf{A}] = \frac{ie\hbar}{c} \text{rot } \mathbf{A}. \end{aligned}$$

Перший і останній доданки дорівнюють нулеві, а в третьому доданку маємо знак “+” тому, що перенесення оператора $\hat{\mathbf{p}}$ направо міняє місцями \mathbf{A} та $\hat{\mathbf{p}}$ і векторний добуток при цьому змінює знак. Отже,

$$\left(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 = \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{e\hbar}{c} (\hat{\sigma} \mathcal{H}),$$

де $\mathcal{H} = \text{rot } \mathbf{A}$ — напруженість магнітного поля. Таким чином, ми отримуємо рівняння

$$\left\{ \frac{(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A})^2}{2m} - \frac{e\hbar}{2mc} (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathcal{H}) + eV \right\} \varphi = E' \varphi.$$

Це і є рівняння Паулі (1927 р.). Другий доданок у ньому

$$\Delta_1 \hat{H} = -\frac{e\hbar}{2mc} (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathcal{H})$$

має прозорий фізичний зміст. Перепишемо його так:

$$\Delta_1 \hat{H} = -(\hat{\boldsymbol{\mu}} \mathcal{H}),$$

де

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{e\hbar}{2mc} \hat{\boldsymbol{\sigma}}$$

має зміст оператора власного магнітного моменту частинки. Отже, цей доданок у рівнянні є оператором енергії взаємодії власного магнітного моменту частинки із зовнішнім магнітним полем. Запишемо оператор $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ через оператор спіну $\hat{\mathbf{s}} = \hbar \hat{\boldsymbol{\sigma}}/2$ (гіромагнітне співвідношення):

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -g\mu_B \hat{\mathbf{s}},$$

де $\mu_B = |e|\hbar/2mc$ — магнетон Бора, а $g = 2$ — так званий g -фактор. Цей g -фактор визначає відношення магнітного моменту до механічного і у випадку орбітального руху електрона дорівнює одиниці. Як бачимо, з теорії Дірака випливає не лише наявність власного механічного моменту частинки, а й власного магнітного моменту. Якщо під m розуміти масу електрона, то отримується добре узгодження між обчисленим й експериментально вимірним значеннями магнітного моменту. Отже, рівняння Дірака з великою точністю описує поведінку електронів. Застосування рівняння Дірака до таких частинок, як протон або нейтрон, не є таким успішним, хоча деякі висновки, наприклад, про існування античастинок, стосовні і до них. Однак кількісно магнітні моменти цих частинок відрізняються від того, що дає теорія. Для протона

g -фактор дорівнює не 2, а 2.793, якщо магнітний момент вимірювати в ядерних магнетонах⁷.

Зауважимо, що нестационарне рівняння Паулі описує, як і рівняння Шредингера, лише оборотні процеси, оскільки заміна t на $(-t)$, \mathbf{A} на $(-\mathbf{A})$, $\hat{\sigma}^*$ на $(-\hat{\sigma})$ дає те ж саме рівняння для хвильової функції, яка описує обернений у часі рух.

§ 76. Квазірелятивістське наближення рівняння Дірака. Спін-орбітальна взаємодія

Переходимо тепер до наступного наближення рівняння Дірака за параметром $1/c$. Для цього в точному рівнянні для функції φ з попереднього параграфу врахуємо, крім першого члена розкладу, тобто одиниці, другий член — лінійний за “малим параметром” $(E' - eV)/2mc^2$:

$$\left\{ \frac{(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})}{2m} \left[1 - \frac{(E' - eV)}{2mc^2} + \dots \right] (\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}) + eV \right\} \varphi = E' \varphi.$$

Перший доданок у квадратних дужках дає вже знайоме нам рівняння Паулі з поправкою $\Delta_1 \hat{H}$ до нерелятивістського гамільтоніана. Другий доданок дає наступну поправку, причому ми збережемо лише члени, пропорційні до $1/c^2$:

$$\left\{ \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} + eV + \Delta_1 \hat{H} - \frac{(\hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}})}{2m} \left(\frac{E' - eV}{2mc^2} \right) (\hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}}) \right\} \varphi = E' \varphi.$$

Пам'ятаємо також, що функція φ не є шредингерівською хвильовою функцією, тому що вона нормується разом із функцією χ :

$$\int (\varphi^\dagger \varphi + \chi^\dagger \chi) dq = 1.$$

⁷Насправді g -фактор електрона є також більшим, ніж 2. Це результат взаємодії електрона з нульовими коливаннями вакууму (так звані радіаційні поправки): $g = 2(1 + \alpha/2\pi + \dots)$, $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$. Експериментально цей аномальний магнітний момент електрона виміряв у 1949 році американський фізик українського походження Полікарп Куш (P. Kusch), який за цю роботу був нагороджений у 1955 році Нобелівською премією.

Оскільки функція

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{1}{E + mc^2 - eV} c \left(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \varphi \\ &= \frac{1}{1 + (E' - eV)/2mc^2} \frac{(\hat{\sigma}, \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A})}{2mc} \varphi,\end{aligned}$$

то з потрібною нам точністю

$$\chi = \frac{(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}})}{2mc} \varphi$$

і умова нормування (“перекидаємо” при цьому дію оператора $\hat{\mathbf{p}}$ з φ^+ на φ , користуючись його самоспряженістю)

$$\int \left[\varphi^+ \varphi + \varphi^+ \left(\frac{\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}}}{2mc} \right)^2 \varphi \right] dq = 1$$

має вигляд:

$$\int \varphi^+ \left[1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2} \right] \varphi dq = 1.$$

Уведемо шредингерівську функцію

$$\psi_{\text{Sch}} = \left(1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2} \right)^{1/2} \varphi,$$

яка нормується без “вагового оператора” (див. §2)

$$\int \psi_{\text{Sch}}^+ \psi_{\text{Sch}} dq = 1$$

і тому має звичайний зміст густини ймовірності. Отже,

$$\varphi = \left(1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2} \right)^{-1/2} \psi_{\text{Sch}}.$$

Тепер наближене рівняння Дірака для шредингерівської хвильової функції запишемо так:

$$\begin{aligned}& \left\{ \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} + eV + \Delta_1 \hat{H} - \frac{(\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}})}{2m} \left(\frac{E' - eV}{2mc^2} \right) (\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}}) \right\} \\ & \times \left(1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2} \right)^{-1/2} \psi_{\text{Sch}} = E' \left(1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2} \right)^{-1/2} \psi_{\text{Sch}}.\end{aligned}$$

Подіємо зліва на це рівняння оператором $(1 + \hat{\mathbf{p}}^2/4m^2c^2)^{1/2}$ і отримаємо:

$$\left(1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2}\right)^{1/2} \left\{ \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} + eV + \Delta_1 \hat{H} - \frac{(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{p}})}{2m} \left(\frac{E' - eV}{2mc^2} \right) (\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{p}}) \right\} \left(1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2}\right)^{-1/2} \psi_{\text{Sch}} = E' \psi_{\text{Sch}}.$$

Зберігаючи прийняте наближення $1/c^2$, операторні корені розкладаємо в ряд:

$$\left(1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2}\right) \left\{ \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} + eV + \Delta_1 \hat{H} - \frac{(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{p}})}{2m} \left(\frac{E' - eV}{2mc^2} \right) (\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{p}}) \right\} \left(1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2}\right) \psi_{\text{Sch}} = E' \psi_{\text{Sch}}.$$

Перемножуючи ці вирази з тією ж точністю, знаходимо рівняння:

$$\left\{ \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} + eV + \Delta_1 \hat{H} + \Delta_2 \hat{H} \right\} \psi_{\text{Sch}} = E' \psi_{\text{Sch}},$$

де поправка другого порядку до гамільтоніана за параметром $1/c^2$

$$\Delta_2 \hat{H} = -\frac{(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{p}})}{2m} \frac{(E' - eV)}{2mc^2} (\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{p}}) + \frac{e}{8m^2c^2} (\hat{\mathbf{p}}^2 V - V \hat{\mathbf{p}}^2).$$

Отримане рівняння має вигляд рівняння Шредингера з урахуванням релятивістських поправок.

Перетворимо вираз для $\Delta_2 \hat{H}$. Оператор $\hat{\mathbf{p}}$ зліва діє як на потенціал V , так і на хвильову функцію. Розпишемо явно ці дії:

$$\begin{aligned} \Delta_2 \hat{H} &= -\frac{i\hbar}{4m^2c^2} e(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\nabla V)(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{p}}) \\ &- \frac{(E' - eV)}{2mc^2} \frac{(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{p}})^2}{2m} - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V - \frac{ei\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V \hat{\mathbf{p}}). \end{aligned}$$

Спростимо цей вираз. По-перше, $(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{p}})^2 = \hat{\mathbf{p}}^2$, а по-друге, величину $(E' - eV)$ можна замінювати на оператор кінетичної енергії

$\hat{\mathbf{p}}^2/2m$, маючи на увазі, що розрахунок середніх значень, за теорією збурень, здійснюється на хвильових функціях нульової задачі, тому:

$$\begin{aligned} \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{2m} &= \hat{\mathbf{p}}^2 \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = \hat{\mathbf{p}}^2(E' - eV) \\ &= (E' - eV)\hat{\mathbf{p}}^2 + 2ie\hbar(\nabla V \hat{\mathbf{p}}) + e\hbar^2 \nabla^2 V. \end{aligned}$$

Отже, маємо, що

$$(E' - eV)\hat{\mathbf{p}}^2 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{2m} - e\hbar^2 \nabla^2 V - 2ie\hbar(\nabla V \hat{\mathbf{p}}).$$

Зрозуміло, що ліву частину цієї рівності ми також можемо записати як $\hat{\mathbf{p}}^4/2m$, звідки, між іншим, отримуємо цікаву операторну рівність $2i(\nabla V \hat{\mathbf{p}}) = -\hbar \nabla^2 V$, інший шлях доведення якої подано в прикладі до цього параграфа⁸.

Далі для першого доданка у виразі для $\Delta_2 \hat{H}$ використаємо рівність із попереднього параграфа:

$$(\hat{\sigma} \nabla V)(\hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}}) = (\nabla V \hat{\mathbf{p}}) + i(\hat{\sigma} [\nabla V \hat{\mathbf{p}}]).$$

⁸Читач може здивуватись, що ми нібито з нічого отримали цей зв'язок. Із цього приводу можна сказати, що "вгадування" як фундаментальних зв'язків між різними явищами, так і передбачення на їхній основі нових явищ та закономірностей нерідко ґрунтується на використанні тотожності "нуль дорівнює нулеві". Потрібно лише вдало вибирати ці "нулі". Для ілюстрації візьмемо простий приклад. Рівність $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} (d/dx)^n 1 = 0$, $n = 1, 2, 3, \dots$ інтегрування частинами приводимо до вигляду $\int_{-\infty}^{\infty} dx (-d/dx)^n e^{-x^2} = 0$ або $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} (-d/dx + 2x)^n = 0$. Ми отримали можливість знаходити середнє значення $\overline{x^n}$ за розподілом Гауса, не розраховуючи явним чином інтеграли. Для непарних n ці середні дорівнюють нулеві, а для $n = 2, 4, \dots$ маємо ланцюжок рівнянь $-2 + 4x^2 = 0$, $12 - 48x^2 + 16x^4 = 0, \dots$ Звідси $\overline{x^2} = 1/2$, $\overline{x^4} = 3/4, \dots$ Зрозуміло, що замість x^2 у показнику експоненти можна взяти, наприклад, x^4 або будь-яку іншу функцію $\varphi(x)$. А взагалі, встановлення різних зв'язків, які існують у природі, хоч і дає інтелектуальне задоволення, насправді, є визнанням нашого безсилля збагнути Світ через безмежну кількість зв'язків. Стовідсоткове знання зовсім не потребує встановлення окремих зв'язків, але воно позбавляє нас насолоди інтелектуальної творчості.

Тепер, збираючи все разом, знаходимо

$$\Delta_2 \hat{H} = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar e}{4m^2c^2} (\hat{\boldsymbol{\sigma}}[\nabla V \hat{\mathbf{p}}]) + \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V.$$

Нехай потенціал $V = V(r)$ є центрально-симетричним, тоді

$$\nabla V = \nabla V(r) = \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV}{dr}$$

і другий доданок

$$\frac{\hbar e}{4m^2c^2} (\hat{\boldsymbol{\sigma}}[\nabla V \hat{\mathbf{p}}]) = \frac{\hbar e}{4m^2c^2} \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \left[\frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{p}} \right] \right) = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \frac{e}{2m^2c^2} (\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{L}}).$$

Тут ми використали означення оператора $\hat{\mathbf{L}}$ і оператора спіну частинки $\hat{\mathbf{s}} = \hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}/2$.

Таким чином, поправка

$$\Delta_2 \hat{H} = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \frac{e}{2m^2c^2} (\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{L}}) + \frac{\hbar^2 e}{8m^2c^2} \nabla^2 V.$$

Перейдемо тепер до обговорення фізичного змісту кожного з доданків у цьому виразі. Перший член — це відома вже нам з рівняння Кляйна–Гордона–Фока поправка на залежність маси частинки від швидкості. Другий член має назву оператора спін-орбітальної взаємодії. Він має зміст енергії взаємодії власного магнітного моменту електрона з магнітним полем, створеним ядром (протоном), яке в системі відліку електрона рухається навколо нього. Дійсно, ця взаємодія в класичному випадку має вигляд:

$$\Delta E = -(\boldsymbol{\mu}\mathcal{H}),$$

де $\boldsymbol{\mu}$ — магнітний момент частинки, а магнітне поле в нерелятивістській межі

$$\mathcal{H} = \frac{1}{c}[\boldsymbol{\mathcal{E}}\mathbf{v}] = -\frac{1}{c}[\nabla V \mathbf{v}] = -\frac{1}{mc}[\nabla V \mathbf{p}],$$

де

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = -\nabla V$$

— напруженість електричного поля. Векторний добуток

$$[\nabla V \mathbf{p}] = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} [\mathbf{r} \mathbf{p}] = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L}.$$

Отже,

$$\Delta E = \frac{1}{mc} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\boldsymbol{\mu} \mathbf{L})$$

і відповідний оператор

$$\Delta \hat{H} = \frac{1}{mc} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\hat{\boldsymbol{\mu}} \hat{\mathbf{L}}) = g\mu_B \frac{1}{mc} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{L}}) = \frac{e}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{L}}).$$

З точністю до 1/2 цей вираз справді збігається з оператором спіно-орбітальної взаємодії. Ми не будемо обговорювати тут цієї “половинки” Л. Томаса, який уперше в 1926 році з класичних міркувань знайшов вираз для спіно-орбітальної взаємодії, розглядаючи електрон як дзигу. Проблема “половинки” Томаса пов’язана з неінерціальністю системи відліку, у якій електрон перебуває в стані спокою.

Про останній доданок у $\Delta \hat{H}_2$ часто говорять, що йому важко надати зміст і він не має класичного аналога. На наш погляд, це не зовсім так. Насамперед, він відмінний від нуля тільки в тих точках, де є заряди. Справді, потенціал V задовольняє рівняння Пуассона

$$\nabla^2 V = -4\pi\rho,$$

де $\rho = \rho(\mathbf{r})$ — густина зарядів, що створюють електростатичне поле. Таким чином, останній член у $\Delta \hat{H}_2$

$$\frac{\hbar^2 e}{8m^2 c^2} \nabla^2 V = -\frac{\pi e \hbar^2}{2m^2 c^2} \rho,$$

і він не дорівнює нулеві в тих точках простору, де густина зарядів $\rho \neq 0$. Наприклад, якщо заряд ядра атома величиною $|e|Z$ знаходиться в початку координат, то $\rho = |e|Z\delta(\mathbf{r})$. Отже, внесок в енергію від цього оператора дають такі траєкторії руху електрона, які проходять крізь ядро, тобто коли орбітальний момент кількості руху електрона \mathbf{L} дорівнює нулеві. Тому цей доданок можна трактувати як спіно-орбітальну взаємодію, “аналітично продовжену” на випадок, коли $\mathbf{L} \rightarrow 0$, $\mathbf{r} \rightarrow 0$. У виразі для середнього значення оператора спіно-орбітальної взаємодії ми одержимо при цьому невизначеність “нуль на нуль”, коректно розкриваючи яку,

отримаємо вираз, що збігається з внеском від останнього доданка в операторі $\Delta \hat{H}_2$.

Приклад. Довести рівність $\langle \nabla V \nabla \rangle = -\langle \nabla^2 V / 2 \rangle$.

Комплексне спряження оператора $(\nabla V \nabla)$ не змінює його, тому середнє значення

$$\int \psi^* (\nabla V \nabla) \psi dq = \int \psi (\nabla V \nabla) \psi^* dq.$$

Інтегруючи праву сторону частинами, маємо:

$$\int \psi (\nabla V \nabla) \psi^* dq = - \int \psi^* \nabla (\psi \nabla V) dq$$

або, розписуючи праву частину:

$$\int \psi^* \nabla V \nabla \psi dq = - \int \psi^* \nabla^2 V \psi dq - \int \psi^* \nabla V \nabla \psi dq.$$

Отже,

$$\int \psi^* \nabla V \nabla \psi dq = -\frac{1}{2} \int \psi^* \nabla^2 V \psi dq.$$

Тому ми можемо записати в операторній формі, що

$$(\nabla V \nabla) = -\nabla^2 V / 2$$

або

$$2i(\nabla V \hat{p}) = -\hbar \nabla^2 V.$$

Зрозуміло, що такий символічний запис має зміст лише при обчисленні середніх.

§ 77. Атом водню з урахуванням релятивістських поправок

Застосуємо рівняння Дірака до вивчення атома водню. Хоча воно має точний розв'язок для цієї задачі, ми обмежимося квазірелятивістським наближенням. Це пов'язано з тим, що вихід за наближення $1/c^2$ потребує, як ми вже зазначали, урахування радіаційних поправок.

Отже, нехай векторний потенціал поля $\mathbf{A} = 0$, а скалярний V є потенціалом поля ядра,

$$eV = -\frac{e^2}{r}.$$

Якщо ядро має заряд $|e|Z$, то в остаточних формулах зробимо заміну e^2 на Ze^2 . Нас цікавить енергетичний спектр атома, який ми знайдемо методом теорії збурень. Енергія

$$E = E^{(0)} + E^{(1)},$$

де нульове наближення — це власне значення нерелятивістського гамільтоніана

$$E_n^{(0)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Поправка

$$E^{(1)} = \langle \Delta_2 \hat{H} \rangle$$

є середнім значенням оператора $\langle \Delta_2 \hat{H} \rangle$, розрахованим на хвильових функціях електрона атома водню

$$\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}^{(j)}(\theta, \varphi)$$

з тим, що кутова функція тепер є сферичним спінором. Відповідно до того, що $\langle \Delta_2 \hat{H} \rangle$ складається з трьох доданків, поправка

$$E^{(1)} = E_1^{(1)} + E_2^{(1)} + E_3^{(1)},$$

$$E_1^{(1)} = -\left\langle \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3 c^2} \right\rangle,$$

$$E_2^{(1)} = \frac{e}{2m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{L}}) \right\rangle,$$

$$E_3^{(1)} = \frac{\hbar^2 e}{8m^2 c^2} \langle \nabla^2 V \rangle.$$

Вираз для першого доданка запозичмо із задачі про π -мезонний атом у теорії Кляйна–Гордона–Фока:

$$E_1^{(1)} = E^{(0)} \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right).$$

Другий доданок, оскільки радіальні та кутові змінні розділюються,

$$\begin{aligned} E_2^{(1)} &= \frac{e}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle \langle (\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{L}}) \rangle = \frac{e^2}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \left\langle \frac{\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2}{2} \right\rangle \\ &= \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{1}{a_B^3 n^3 l(l+1)(l+1/2)} \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - 3/4], \end{aligned}$$

де квантове число $j = l \pm 1/2$. При отриманні цього виразу ми скористались середнім значенням $\langle 1/r^3 \rangle$ із Прикладу 2 до §41. Якщо $j = l + 1/2$, то вираз у квадратних дужках дорівнює l , а при $j = l - 1/2$ він дорівнює $(-l - 1)$.

Отже, при $j = l + 1/2$

$$E_2^{(1)} = \frac{e^2 \hbar^2}{4m^2 c^2 a_B^3} \frac{1}{n^3 l(l+1)(l+1/2)}.$$

Оскільки оператор спіно-орбітальної взаємодії для s -станів, коли $\hat{\mathbf{L}} = 0$, дорівнює нулеві, то ми повинні для $l = 0$ покласти $E_2^{(1)} = 0$. Однак формально цей вираз має скінченну межу при $l \rightarrow 0$:

$$E_2^{(1)} \underset{l \rightarrow 0}{=} \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2 a_B^3 n^3}.$$

Для $j = l - 1/2$

$$E_2^{(1)} = -\frac{e^2 \hbar^2}{4m^2 c^2 a_B^3} \frac{1}{n^3 l(l+1/2)}.$$

Нарешті,

$$E_3^{(1)} = \frac{\hbar^2 e^2 \pi}{2m^2 c^2} \langle \delta(\mathbf{r}) \rangle = \frac{\hbar^2 e^2 \pi}{2m^2 c^2} |\psi_{n,l,m}^{(0)}(0)|^2.$$

Ми врахували, що

$$\nabla^2 V = -4\pi\rho = -4\pi|e|\delta(\mathbf{r}).$$

Тепер, якщо врахувати (див. §41), що

$$|\psi_{n,l,m}^{(0)}(0)|^2 = \begin{cases} 0, & l \neq 0 \\ 1/\pi a_B^3 n^3, & l = 0 \end{cases},$$

то

$$E_3^{(1)} = \frac{\hbar^2 e^2}{2m^2 c^2 a_B^3 n^3} \delta_{l,0}.$$

Як бачимо, ця величина дорівнює $E_2^{(1)}$ в межі $l \rightarrow 0$. Це повністю узгоджується з нашим трактуванням третього доданка в $\Delta_2 \hat{H}$ як оператора спин-орбітальної взаємодії в межі, коли орбітальний момент імпульсу електрона прямує до нуля. Класичною мовою це означає, що траєкторія електрона проходить крізь ядро.

Зберемо тепер отримані результати разом. Для $j = l + 1/2$

$$E^{(1)} = E^{(0)} \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right) - E^{(0)} \frac{\alpha^2}{2n(l+1)(l+1/2)},$$

де стала тонкої структури $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$. Замість l запишемо $j - 1/2$:

$$E^{(1)} = E^{(0)} \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right).$$

Цей результат має силу і при $l = 0$. Якщо $l = 0$, то $E_2^{(1)} = 0$ і залишається, крім $E_1^{(1)}$, ще внесок від $E_3^{(1)}$.

Тепер переходимо до поправки $E^{(1)}$ при $j = l - 1/2$. Маємо

$$E^{(1)} = E^{(0)} \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right) + E^{(0)} \frac{\alpha^2}{2n l(l + 1/2)}.$$

Якщо переписати цей вираз через j , то ми знову отримаємо той самий вираз, що й для $j = l + 1/2$. Отже, остаточно релятивістська поправка до формули Бора для рівнів енергії електрона в атомі водню (формула тонкої структури енергетичних рівнів)

$$E_{n,j}^{(1)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right),$$

$$j = l \pm 1/2; \quad l = 0, \quad j = 1/2.$$

Зауважимо, що цей вираз відрізняється від виразу, який дає рівняння Кляйна–Гордона–Фока, тим, що в ньому, замість орбітального квантового числа l , стоїть число j . Такими чином, рівняння Дірака враховує спин електрона.

З урахуванням спіну електрона квантові стани нумеруються, як і раніше, за головним квантовим числом n і орбітальним l з індексом при ньому, який указує значення j . Наприклад, стан з $n = 1$, $l = 0$, $j = 1/2$ позначають як $1s_{1/2}$, стан з $n = 2$, $l = 1$, $j = 3/2$ — як $2p_{3/2}$. Розрахуємо розщеплення енергетичних рівнів $2s_{1/2}$ та $2p_{3/2}$ -станів:

$$\Delta = E_{2p_{3/2}} - E_{2s_{1/2}} = \frac{me^4 \alpha^2}{\hbar^2 32}.$$

Ця величина добре узгоджується з експериментально вимірними значеннями, на відміну від формули теорії Кляйна–Гордона–Фока, яка враховує лише поправку на залежність маси електрона від швидкості (там, замість $1/32$, стоїть $1/12$).

Як бачимо, теорія Дірака в проблемі Кеплера не повністю знімає виродження: наприклад, стани $2s_{1/2}$ і $2p_{1/2}$ мають одне й теж значення енергії. Подальше зняття виродження дають радіаційні поправки, які враховують дію на електрон флюктуацій напруженостей електромагнітного поля у вакуумному стані. Це разом із взаємодією “спін електрона–спін ядра” дає надтонку структуру енергетичного спектра атомів.

Радіаційні поправки призводять до зміщень енергетичних рівнів електрона в атомі, які мають назву лембівського зсуву⁹. Це зміщення можна розрахувати на основі таких простих міркувань. Унаслідок взаємодії електрона з нульовими коливаннями електромагнітного поля, його радіус-вектор \mathbf{r} набуває додаткового зміщення $\delta\hat{\mathbf{r}}$. Відповідно до цього, потенціальна енергія, яка входить у рівняння Дірака, — це є усереднена за вакуумним станом поля величина $V(\mathbf{r} + \delta\hat{\mathbf{r}})$. Розкладаючи її в ряд за малими зміщеннями (дрижаннями) $\delta\hat{\mathbf{r}}$, знаходимо, що ця потенціальна енергія дорівнює

$$\langle V(\mathbf{r} + \delta\hat{\mathbf{r}}) \rangle = V(\mathbf{r}) + \langle \delta\hat{\mathbf{r}} \rangle \nabla V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2!} \langle (\delta\hat{\mathbf{r}} \nabla)^2 \rangle V(\mathbf{r}) + \dots$$

Оскільки середнє $\langle \delta\hat{\mathbf{r}} \rangle = 0$, а усереднення за кутами в третьому

⁹У 1955 році У. Лемб за відкриття цього зсуву в структурі енергетичного спектра атома водню нагороджений Нобелівською премією.

доданку дає 1/3, то

$$\langle V(\mathbf{r} + \delta\hat{\mathbf{r}}) \rangle = V(\mathbf{r}) + \frac{1}{6} \nabla^2 V(\mathbf{r}) \langle (\delta\hat{\mathbf{r}})^2 \rangle.$$

Таким чином, маємо радіаційну добавку до гамільтоніана

$$\Delta\hat{H} = \langle (\delta\hat{\mathbf{r}})^2 \rangle \frac{e}{6} \nabla^2 V.$$

Розрахуємо середньоквадратичну флюктуацію радіус-вектора, використовуючи рівняння Еренфеста:

$$m\delta\hat{\mathbf{r}} = e\delta\hat{\mathbf{E}},$$

де флюктуація напруженості електромагнітного поля $\delta\hat{\mathbf{E}} = \hat{\mathbf{E}} - \langle \hat{\mathbf{E}} \rangle$ дорівнює $\hat{\mathbf{E}}$, оскільки у вакуумному стані середнє $\langle \hat{\mathbf{E}} \rangle = 0$. Нагадаємо, що оператор (див. §59)

$$\hat{\mathbf{E}} = i \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \alpha} \left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha}^+ \right).$$

Отже, ми можемо розкласти за відповідними гармоніками й оператор $\delta\hat{\mathbf{r}}$:

$$\delta\hat{\mathbf{r}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \delta\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{k}, \alpha} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \delta\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{k}, \alpha}^+ \right).$$

Тепер маємо такі рівняння руху:

$$m\delta\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{k}, \alpha} = e\sqrt{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}V} i\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \alpha} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha}$$

або, згадуючи рівняння Гайзенберга $\delta\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{k}} = -\omega_{\mathbf{k}}^2 \delta\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{k}}$, знаходимо

$$\delta\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{k}, \alpha} = -ie\sqrt{\frac{2\pi\hbar V}{m^2\omega_{\mathbf{k}}^3}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \alpha} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha}.$$

Тому

$$\delta\hat{\mathbf{r}} = -ie \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{m^2\omega_{\mathbf{k}}^3 V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \alpha} \left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{B}_{\mathbf{k}, \alpha}^+ \right).$$

Середні від операторів породження і знищення фотонів нам добре відомі:

$$\langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'} \rangle = \langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ \rangle = 0,$$

$$\langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'} \rangle = \langle N_{\mathbf{k},\alpha} \rangle \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\alpha,\alpha'},$$

$$\langle \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ \rangle = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\alpha,\alpha'} + \langle \hat{B}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+ \hat{B}_{\mathbf{k},\alpha} \rangle = (\langle N_{\mathbf{k},\alpha} \rangle + 1) \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\alpha,\alpha'},$$

де $\langle N_{\mathbf{k},\alpha} \rangle = 0$ — середня кількість фотонів у вакуумному стані поля. За допомогою цих рівнянь легко знаходимо середнє квадратичне

$$\langle (\delta \hat{\mathbf{r}})^2 \rangle = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \frac{2\pi \hbar e^2}{m^2 \omega_k^3 V}.$$

Перейдімо від підсумовування до інтегрування:

$$\langle (\delta \hat{\mathbf{r}})^2 \rangle = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{2\pi \hbar e^2}{m^2 \omega_k^3 V} d\mathbf{k},$$

двійку дає сума за поляризаціями. Переходимо до сферичної системи координат і до нової змінної інтегрування $\omega_k = kc$:

$$\langle (\delta \hat{\mathbf{r}})^2 \rangle = \frac{2\hbar e^2}{\pi m^2 c^3} \int_0^\infty \frac{d\omega_k}{\omega_k}.$$

Цей інтеграл розбігається як на верхній, так і на нижній межах.

Ми мусимо обмежитись у нашому наближеному підході розглядом частот, що є меншими від порогової частоти $\hbar\omega_{\max} = 2mc^2$, за якою “вмикаються” процеси народження електронно-позитронних пар. Нижня частота дрижання електрона повинна бути більшою, ніж його частота обертання навколо ядра $\hbar\omega_{\min} = me^4/2\hbar^2$. Тому, обрізаючи цими частотами межі інтегрування, знаходимо

$$\langle (\delta \hat{\mathbf{r}})^2 \rangle = \frac{2\hbar e^2}{\pi m^2 c^3} \ln \left(\frac{2mc^2}{me^4/2\hbar^2} \right) = \frac{2\hbar e^2}{\pi m^2 c^3} \ln \left(\frac{2}{\alpha} \right)^2.$$

Отже, радіаційна поправка до оператора

$$\widehat{\Delta H} = \nabla^2 V \frac{2\hbar e^3}{3\pi m^2 c^3} \ln \frac{2}{\alpha},$$

а відповідну поправку до енергії

$$\Delta E = \langle \nabla^2 V \rangle \frac{2\hbar e^3}{3\pi m^2 c^3} \ln \frac{2}{\alpha}$$

відшукати просто:

$$\langle \nabla^2 V \rangle = -4\pi \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = -4\pi |e| \langle \delta(\mathbf{r}) \rangle = -4\pi |e| |\psi_{n,l,m}^{(0)}(0)|^2 = -\frac{4|e|}{a_B^3 n^3} \delta_{l,0}.$$

Таким чином, лембівський зсув

$$\Delta E = \delta_{l,0} \frac{4me^4}{3\pi \hbar^2 n^3} \alpha^3 \ln \frac{4}{\alpha^2}.$$

Із цього виразу видно, що ряди теорії збурень за параметром $1/c$ в релятивістській теорії є складнішими, ніж очікувалось. По-перше, ми одержуємо розбіжності, уникнути яких — аж ніяк не проста задача, що потребує значних зусиль. По-друге, отримуємо неаналітичну залежність енергії $\sim \alpha^3 \ln \alpha$ від константи взаємодії α .

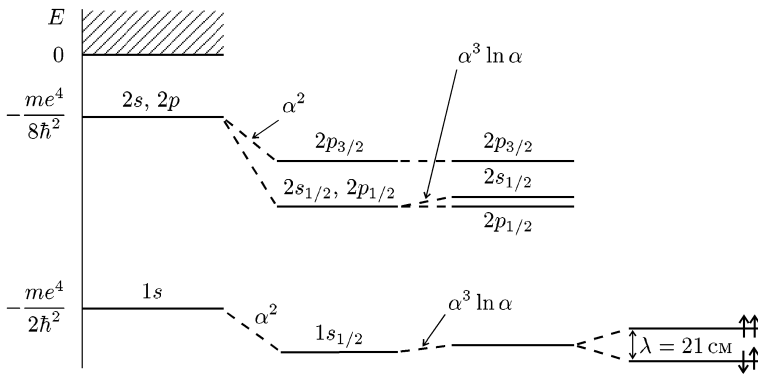


Рис. 63. Тонка та надтонка структури енергетичних рівнів атома водню з урахуванням релятивістських поправок.

Бачимо також, що відбувається зсув енергетичних рівнів лише для s -станів і він є додатним $\Delta E > 0$. Тому рівні s -станів лежать вище, ніж дає формула тонкої структури. Таким чином, маємо розщеплення рівнів енергії, наприклад, $2s_{1/2}$ - та $2p_{1/2}$ -станів, яке

й дорівнює ΔE -розщепленню (див. рис. 63). Це теоретично розраховане значення розщеплення чудово збігається з експериментально виміряною величиною, якщо ще врахувати поправки, яких ми тут не брали до уваги.

Цікаво, що до середини 1960-х років експериментатори, які виміряли лембівське зміщення з надзвичайно високою точністю до 11 значущих цифр, докоряли фізикам-теоретикам, що вони спромоглися лише на 6 значущих цифр. Однак ця “неузгодженість” виникла з неточності фундаментальних сталих. Після відкриття Б. Д. Джоозефсоном ефекту, що має його ім'я, вдалось точніше виміряти відношення e/\hbar з рівняння для частоти генерації джоозефсонівського контакту. З урахуванням цього теорія збіглася з експериментом з точністю до всіх значущих цифр. Отже, неузгодженість виникла з вини експериментаторів, які подавали для фундаментальних констант недостатньо точні значення.

Відступ. Стала тонкої структури

У природі ми зустрічаємось з різними фундаментальними константами: швидкість світла c , заряд електрона e , маса електрона m_e , стала Планка \hbar , гравітаційна стала G і т. п. Вони є розмірними величинами, і їхні значення залежать від того, в якій системі одиниць ми працюємо. Можна, однак, з них утворити безрозмірні величини, які будуть однаковими в усіх системах одиниць. Однією з таких фундаментальних величин є стала тонкої структури $\alpha = e^2/\hbar c$. Упродовж усього курсу ми неодноразово мали з нею справу. Вона визначає силу електромагнітних взаємодій і називається також константою зв'язку електромагнітних взаємодій.

Чисельно константа зв'язку $\alpha \simeq 1/137$, тобто є достатньо малою для того, щоб будувати за нею теорію збурень. Саме в цьому і є причина тих великих успіхів квантової електродинаміки, якщо не звертати увагу на деяке незадоволення через необхідність компенсувати безмежності, що виникають у теорії, шляхом перенормування маси та заряду електрона. Труднощі теорії сильних взаємодій, яка є далекою від завершення, спричинені власне тим, що відповідна константа зв'язку $g^2/\hbar c \sim 10$, тобто не є малою. Виникає запитання: Чому α чисельно дорівнює саме такому значенню, а не іншому?

Були неодноразові спроби “сконструювати” величину α з таких чисел, як π , $\sqrt{2}$, основа натуральних логарифмів e , ... Привабливою є ідея цілочисельності $1/\alpha$. Наприклад, А. С. Еддінгтон (1882–1944) запропонував рівняння: $1/\alpha = 1 + n^2(n^2 + 1)/2 = 137$, коли $n = 4$. Число n дорівнює чотирьом, можливо, тому, що простір Мінковського є чотиривимірним? Насправді $\alpha = 0.0072973525698(\pm 24)$, а $1/\alpha = 137.035999074(\pm 44)$ і не дорівнює точно 137. Ми говоримо про привабливість цілого числа для $1/\alpha$, але мова йде про звичну систему числення. Можливо, $1/\alpha$ ціле число, але в іншій системі числення, де цілим числом є, скажімо, π або $\sqrt{\pi}$, ... Така гра в числа не дає відповіді на наше запитання.

Ми вже торкалися питання про механізм виникнення числа α при вивченні ефекту Казимира. Там мова йшла про те, що значення α могло б визначатись топологією поверхні, яка охоплює простір, де зосереджений заряд електрона. Можливо, що α та інші знерозмірені фундаментальні сталі виникають як власні значення деякого оператора з рівняння, яке описує "Все". Одне з цих власних значень, а саме $1/137$, й дало змогу створити той Світ, у якому ми живемо. Інші власні значення реалізують інші Світи.

Щодо інших фундаментальних констант, то у відступі до §29 ми вже обговорювали питання про прецизійне налаштування мас елементарних частинок. Там ми мали бодай якісь натяки на те, чому відношення $m_p/m_e \simeq 1836$.

Цікавим є і таке питання: А може, фундаментальні константи не є справжніми сталими величинами, а залежать від часу? Скажімо, П. А. М. Дірак вважав на підставі гіпотези великих чисел, яку він увів, що гравітаційна стала G з часом зменшується, і цим пояснював спостережувану слабкість гравітаційних взаємодій. Адже за приблизно $15 \cdot 10^9$ років існування Всесвіту вони мали достатньо часу, щоб настільки зменшитись.

Сучасні витончені експериментальні вимірювання різниці відстаней між спектральними лініями атомів, створених кілька мільярдів років тому в газоподібних околицях молодих галактик, розташованих між квазарами (світло, від яких і поглинають ці газові хмари), і Землею та відстаней між цими ж лініями атомів, що створені в лабораторії, не дають упевнено однозначної відповіді щодо можливої зміни величини α з часом. У 2010 році виявлено можливу просторову анізотропію сталої тонкої структури¹⁰.

§ 78. Точний розв'язок рівняння Дірака для кулонівського потенціалу

Ми вже вели мову про те, що, залишаючись у межах квантової механіки, тобто не враховуючи радіаційних поправок, можна претендувати на опис релятивістських ефектів лише з точністю до $1/c^2$ включно. У попередніх параграфах детально було досліджено поправки $\sim 1/c^2$ в рівнянні Дірака. Певний інтерес становить також його точний розв'язок для кулонівського потенціалу, до знаходження якого ми і переходимо.

Запишемо рівняння Дірака для електрона в полі атомного ядра,

$$\left[(\hat{\alpha}\hat{p})c + mc^2\hat{\beta} - \frac{e^2}{r} \right] \psi = E\psi,$$

¹⁰J. K. Webb, J. A. King, M. T. Murphy, V. V. Flambaum, R. F. Carswell, M. B. Bainbridge, Phys. Rev. Lett. **107**, 191101 (2011); preprint astro-ph/1008.3907.

і введемо нову функцію $\bar{\psi}$ таким співвідношенням:

$$\psi = \left[(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\mathbf{p}})c + mc^2\hat{\beta} + E + \frac{e^2}{r} \right] \bar{\psi}.$$

Для нової функції рівняння є таким:

$$\left[(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\mathbf{p}})c + mc^2\hat{\beta} - \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \right] \left[(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\mathbf{p}})c + mc^2\hat{\beta} + \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \right] \bar{\psi} = 0,$$

або, перемножуючи, одержимо, що

$$\left\{ \left[(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\mathbf{p}})c + mc^2\hat{\beta} \right]^2 + e^2c \left[(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\mathbf{p}})\frac{1}{r} - \frac{1}{r}(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\mathbf{p}}) \right] - \left(E + \frac{e^2}{r} \right)^2 \right\} \bar{\psi} = 0.$$

Розкриваючи квадрати, обчислюючи комутатори, поділимо все рівняння на $2mc^2$ і знайдемо

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{E}{mc^2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^4}{2mc^2r^2} + \frac{i\hbar e^2 (\hat{\boldsymbol{\alpha}}\mathbf{r})}{2mc} \frac{1}{r^3} \right) \bar{\psi} = \frac{E^2 - m^2c^4}{2mc^2} \bar{\psi}.$$

Перейдемо до сферичних координат (r, ϑ, φ) , як це зроблено в нерелятивістській теорії атома водню:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2 + i\hbar e^2 (\hat{\boldsymbol{\alpha}}\mathbf{n})/c - e^4/c^2}{2mr^2} - \frac{E}{mc^2} \frac{e^2}{r} \right) \bar{\psi} \\ &= \frac{E^2 - m^2c^4}{2mc^2} \bar{\psi}, \end{aligned}$$

де оператор квадрата орбітального моменту імпульсу $\hat{\mathbf{L}}^2$ та одиничний вектор $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ залежать лише від кутових змінних. Як бачимо, рівняння допускає розділення кутових змінних (ϑ, φ) і радіальної змінної r .

Це рівняння формально можна звести до нерелятивістської задачі про атом водню, якщо вдало перетворити в ньому оператор відцентрової енергії $\sim 1/r^2$. Для того щоб це зробити, займемось спочатку нескладними вправами з операторної алгебри. Почнімо з того, що обчислимо $(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}})^2$, де $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$ — це звичайні матриці Паулі. Отже,

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}})^2 = (\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}}) = \hat{\mathbf{L}}^2 + i(\hat{\boldsymbol{\sigma}}[\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{L}}]),$$

або, використовуючи переставні співвідношення для компонент оператора $\hat{\mathbf{L}}$, $[\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{L}}] = i\hbar\hat{\mathbf{L}}$, знаходимо:

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}})^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 - \hbar(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}}),$$

тобто

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = (\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}})[(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}}) + \hbar].$$

Тепер чисельник оператора відцентрової енергії в рівнянні Дірака дорівнює

$$\hat{\mathbf{L}}^2 + \frac{i\hbar e^2}{c}(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\mathbf{n}) - \frac{e^4}{c^2} = (\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}})[(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}}) + \hbar] + \frac{i\hbar e^2}{c}(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{n})\hat{\beta}' - \frac{e^4}{c^2},$$

тут ми ввели чотирирядкову матрицю

$$\hat{\beta}' = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\beta}'^2 = 1,$$

так що

$$\hat{\boldsymbol{\alpha}} = \hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\beta}' = \hat{\beta}'\hat{\boldsymbol{\sigma}}.$$

Уведемо скалярний оператор

$$\hat{\Lambda} = -[(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}}) + \hbar] + i\frac{e^2}{c}(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{n})\hat{\beta}'$$

і обчислимо його квадрат:

$$\begin{aligned} \hat{\Lambda}^2 &= [(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}}) + \hbar]^2 - 2i\frac{\hbar e^2}{c}(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{n})\hat{\beta}' \\ &\quad - i\frac{e^2}{c}[(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{n}) + (\hat{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{n})(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}})]\hat{\beta}' - \frac{e^4}{c^2} \\ &= [(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}}) + \hbar]^2 - 2i\frac{\hbar e^2}{c}(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{n})\hat{\beta}' \\ &\quad - i\frac{e^2}{c}\left\{(\hat{\mathbf{L}}\mathbf{n}) + i(\hat{\boldsymbol{\sigma}}[\hat{\mathbf{L}}\mathbf{n}]) + (\mathbf{n}\hat{\mathbf{L}}) + i(\hat{\boldsymbol{\sigma}}[\mathbf{n}\hat{\mathbf{L}}])\right\}\hat{\beta}' - \frac{e^4}{c^2} \\ &= [(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}}) + \hbar]^2 - 2i\frac{\hbar e^2}{c}(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{n})\hat{\beta}' \end{aligned}$$

$$+\frac{e^2}{c} \hat{\sigma} \left([\hat{\mathbf{L}}\mathbf{n}] + [\mathbf{n}\hat{\mathbf{L}}] \right) \hat{\beta}' - \frac{e^4}{c^2} = [(\hat{\sigma} \hat{\mathbf{L}}) + \hbar]^2 - \frac{e^4}{c^2}.$$

Тут ураховано (див. §32), що $(\hat{\mathbf{L}}\mathbf{n}) = (\mathbf{n}\hat{\mathbf{L}}) = 0$ і $[\hat{\mathbf{L}}\mathbf{n}] + [\mathbf{n}\hat{\mathbf{L}}] = 2i\hbar\mathbf{n}$. Отже, ми знайшли

$$\hat{\Lambda}^2 = [(\hat{\sigma} \hat{\mathbf{L}}) + \hbar]^2 - \frac{e^4}{c^2}.$$

Тепер легко знаходимо добуток операторів

$$\begin{aligned} \hat{\Lambda}(\hat{\Lambda} + \hbar) &= \hat{\Lambda}^2 + \hbar\hat{\Lambda} = [(\hat{\sigma} \hat{\mathbf{L}}) + \hbar]^2 - \frac{e^4}{c^2} \\ &- [(\hat{\sigma} \hat{\mathbf{L}}) + \hbar]\hbar + i\frac{e^2\hbar}{c}(\hat{\sigma}\mathbf{n})\hat{\beta}' \\ &= (\hat{\sigma} \hat{\mathbf{L}})[\hat{\sigma} \hat{\mathbf{L}} + \hbar] + i\frac{e^2\hbar}{c}(\hat{\sigma}\mathbf{n})\hat{\beta}' - \frac{e^4}{c^2} \\ &= \hat{\mathbf{L}}^2 + i\frac{e^2\hbar}{c}(\hat{\sigma}\mathbf{n}) - \frac{e^4}{c^2}. \end{aligned}$$

Як бачимо, цей вираз точно збігається з чисельником оператора відцентрової енергії і рівняння Дірака набирає вигляду:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hat{\Lambda}(\hat{\Lambda} + \hbar)}{2mr^2} - \frac{E}{mc^2} \frac{e^2}{r} \right) \bar{\psi} = \frac{E^2 - m^2 c^4}{2mc^2} \bar{\psi}.$$

З математичної точки зору, це рівняння вже нагадує нерелятивістське рівняння Шредингера. Залишилось знайти власні значення оператора $\hat{\Lambda}$. З цією метою повертаємось до оператора $\hat{\Lambda}^2$ і оскільки

$$(\hat{\sigma} \hat{\mathbf{L}}) = \frac{2\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}}}{\hbar} = \frac{1}{\hbar}(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2),$$

де $\hat{\mathbf{S}} = \hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}/2$ — оператор спіну електрона, то

$$\hat{\Lambda}^2 = \left(\frac{\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \mathbf{S}^2}{\hbar} + \hbar \right)^2 - \frac{e^4}{c^2}.$$

Звідси бачимо, що звичайною заміною операторів $\hat{\mathbf{J}}^2$, $\hat{\mathbf{L}}^2$ та $\hat{\mathbf{S}}^2$ їхніми власними значеннями знаходимо власні значення оператора $\hat{\Lambda}^2$:

$$\Lambda^2 = \hbar^2 \left[j(j+1) - l(l+1) + \frac{1}{4} \right]^2 - \frac{e^4}{c^2},$$

де

$$j = l \pm \frac{1}{2}, \quad l = 1, 2, \dots; \quad j = \frac{1}{2}, \quad l = 0.$$

Звертаємо увагу на те, що оператор квадрата моменту кількості руху не є інтегралом руху для гамільтоніана Дірака, але це не заважає використати його для обчислення власних значень $\hat{\Lambda}^2$. Для верхнього знака в j

$$\Lambda^2 = \hbar^2(l+1)^2 - \frac{e^4}{c^2} = \hbar^2[(l+1)^2 - \alpha^2],$$

для нижнього —

$$\Lambda^2 = \hbar^2 l^2 - \frac{e^4}{c^2} = \hbar^2[l^2 - \alpha^2],$$

$\alpha = e^2/\hbar c$ — стала тонкої структури. При цьому пам'ятаємо, що власною функцією кутової частини оператора відцентрової енергії є сферичний спінор, який ми вивчали в §74. Хвильова функція $\bar{\psi}$ є добутком сферичного спінора на радіальну функцію.

Тепер знаходимо і власні значення оператора $\hat{\Lambda}$, зауважуючи, що при $e^2 = 0$

$$\hat{\Lambda} = -[(\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{L}}) + \hbar] = - \left(\frac{\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \mathbf{S}^2}{\hbar} + \hbar \right),$$

а його власні значення

$$\Lambda = -\hbar \left[j(j+1) - l(l+1) + \frac{1}{4} \right].$$

Тобто при $e^2 = 0$ величина $\Lambda = -\hbar(l+1)$ для верхнього знака в j і $\Lambda = \hbar l$ для нижнього знака, причому $\Lambda(\Lambda + \hbar) = \hbar^2 l(l+1)$ для обох значень Λ . Тому при $e^2 \neq 0$ власні значення оператора $\hat{\Lambda}$ є такими:

$$\Lambda = -\hbar\sqrt{(l+1)^2 - \alpha^2}, \quad \text{коли } j = l + 1/2,$$

$$\Lambda = \hbar\sqrt{l^2 - \alpha^2}, \quad \text{коли } j = l - 1/2, \quad l > 0.$$

Так що тепер можемо записати таку рівність:

$$\Lambda(\Lambda + \hbar) = \hbar^2 l^*(l^* + 1),$$

де ефективне квантове число

$$l^* = \sqrt{(j + 1/2)^2 - \alpha^2} - \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2},$$

причому знаки вибрано так, щоб при $\alpha = 0$, $l^* = l$.

Тепер радіальне рівняння Дірака, замінивши оператор $\hat{\Lambda}$ на його власні значення, запишемо так:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 l^*(l^* + 1)}{2mr^2} - \frac{e^{*2}}{r} \right) R = E^* R,$$

де R — радіальна частина $\bar{\psi}$, її кутова частина є власною функцією оператора $\hat{\Lambda}$, а

$$e^{*2} = \frac{E}{mc^2} e^2, \quad E^* = \frac{E^2 - m^2 c^4}{2mc^2}.$$

Це рівняння формально збігається з нерелятивістським радіальним рівнянням Шредингера для атома водню. Тому вже й справді “з руками в кишнях” з формули Бора

$$E^* = -\frac{me^{*4}}{2\hbar^2(n_r + l^* + 1)^2},$$

($n_r = 0, 1, 2, \dots$ — радіальне квантове число) знаходимо просте квадратне рівняння на визначення спектра енергії:

$$\frac{E^2 - m^2 c^4}{2mc^2} = -\frac{E^2}{m^2 c^4} \frac{me^4}{2\hbar^2(n_r + l^* + 1)^2},$$

або

$$E^2 - m^2 c^4 = -E^2 \frac{\alpha^2}{(n_r + l^* + 1)^2}.$$

Звідси для енергії $E' = E - mc^2$ після підстановки l^* знаходимо

$$\frac{E'}{mc^2} = \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{[n_r + \sqrt{(j + 1/2)^2 - \alpha^2} + 1/2 \mp 1/2]^2} \right\}^{-1/2} - 1,$$

або остаточно:

$$\frac{E'}{mc^2} = \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{[n - (j + 1/2) + \sqrt{(j + 1/2)^2 - \alpha^2}]^2} \right\}^{-1/2} - 1,$$

$n = n_r + l + 1$ — головне квантове число. Тут ми врахували, що $n_r + 1/2 \mp 1/2 = n - l - 1 + 1/2 \mp 1/2 = n - (l \pm 1/2) - 1/2 = n - (j + 1/2)$.

Цей вираз при розкладі за степенями α^2 з точністю до членів α^4 включно дає

$$E' = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right].$$

Очевидно, що ця формула збігається з тією, яку ми знайшли з наближеного рівняння Дірака. Запрошуємо Читача також порівняти цей точний розв'язок з точним розв'язком рівняння Кляйна–Гордона–Фока з кулонівським потенціалом, а також з формулою, яку дає метод квантування Бора–Зоммерфельда.

Ми вже не будемо зупинятись на питанні обчислення хвильових функцій, оскільки зв'язок між ψ та $\bar{\psi}$ є нескладним.

§ 79. Атом у магнітному полі

При накладанні магнітного поля на атом його енергетичні рівні розщеплюються — ефект Зеємана. Для розрахунку цього ефекту використаємо квазірелятивістський гамільтоніан

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} - (\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathcal{H}) + eV + \Delta_2 \hat{H},$$

тут \mathcal{H} — напруженість магнітного поля, $\hat{\boldsymbol{\mu}} = -g\mu_B\hat{\mathbf{s}}$. Будемо вважати поле однорідним і незалежним від часу, тоді векторний потенціал можна вибрати у вигляді

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}[\mathcal{H}\mathbf{r}],$$

так що

$$\text{rot } \mathbf{A} = \mathcal{H}, \quad \text{div } \mathbf{A} = 0.$$

Тепер

$$\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 = \hat{\mathbf{p}}^2 - 2\frac{e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2.$$

Нас цікавитимуть зміщення енергетичних ліній атома, лінійні за напруженістю \mathcal{H} . Тому нехтуємо членом, пропорційним до \mathbf{A}^2 , вважаючи поле достатньо слабким. Гамільтоніан

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}},$$

де гамільтоніан при відсутності поля

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + eV + \Delta_2\hat{H},$$

а член, що відповідає за взаємодію з магнітним полем,

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{e}{mc}(\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}) - (\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathcal{H}).$$

Перетворимо перший доданок:

$$(\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}) = \frac{1}{2}([\mathcal{H}\mathbf{r}]\hat{\mathbf{p}}) = \frac{1}{2}(\mathcal{H}[\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}}]) = \frac{1}{2}(\mathcal{H}\hat{\mathbf{L}}).$$

Отже,

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{e}{2mc}(\mathcal{H}\hat{\mathbf{L}}) - (\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathcal{H}) = -\frac{e}{2mc}\mathcal{H}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{s}}).$$

Розглянемо спочатку достатньо сильне поле, під яким ми розуміємо зовнішнє поле, що розщеплює енергетичні рівні значно більше, ніж відстань між рівнями тонкої структури, і в гамільтоніані \hat{H}_0 можна знехтувати релятивістським доданком $\Delta_2\hat{H}$. Якщо так, то компоненти оператора $\hat{\mathbf{L}}$ є інтегралами руху — вони комутують з \hat{H}_0 . Кажуть, що розривається зв'язок спінового й орбітального

моментів кількості руху і вони взаємодіють з магнітним полем незалежно. Отже, поправка до енергії

$$E^{(1)} = \langle \hat{H}_{\text{int}} \rangle = -\frac{e}{2mc} \langle \mathcal{H}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{s}}) \rangle = -\frac{e}{2mc} \mathcal{H} \langle \hat{L}_z + 2\hat{s}_z \rangle.$$

Ми спрямували поле вздовж осі z : $\mathcal{H} = (0, 0, \mathcal{H})$. Таким чином,

$$E^{(1)} = -\frac{e}{2mc} \mathcal{H} \hbar (m_l + 2m_s),$$

де магнітне квантове число $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$, а спінове — $m_s = \pm 1/2$. Таке розщеплення рівнів називають ефектом Пашена–Бака.

Розглянемо випадок слабкого поля, яке розщеплює енергетичні рівні тонкої структури. Тепер в \hat{H}_0 ми зберігаємо член $\Delta_2 \hat{H}$ і компоненти оператора $\hat{\mathbf{L}}$ вже не є інтегралами руху. Інтегралами руху є компоненти повного моменту імпульсу $\hat{\mathbf{J}}$. Тому ми повинні переписати оператор \hat{H}_{int} так, щоб до нього входили лише величини, що зберігаються. Отже, в

$$H_{\text{int}} = -\frac{e}{2mc} \mathcal{H}(\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{s}})$$

покладаємо

$$\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{s}} = \hat{g}\hat{\mathbf{J}},$$

де \hat{g} — поки що невідомий оператор. Помножимо цю рівність справа скалярно на оператор $\hat{\mathbf{J}}$ і отримуємо, що

$$(\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{s}})\hat{\mathbf{J}} = \hat{g}\hat{\mathbf{J}}^2.$$

Далі помножимо цей вираз справа на $\hat{\mathbf{J}}^{-2}$ і знаходимо невідомий оператор

$$\hat{g} = (\hat{\mathbf{J}}^2 + \hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{J}})\hat{\mathbf{J}}^{-2}.$$

Оскільки $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{s}}$, $\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{L}}$ і $(\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{s}})^2 = \hat{\mathbf{L}}^2$, то

$$\hat{\mathbf{J}}^2 - 2\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{s}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2.$$

Визначаємо звідси скалярний добуток $\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{J}}$ і підставляємо його у вираз для \hat{g} :

$$\hat{g} = \left(\hat{\mathbf{J}}^2 + \frac{\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2}{2} \right) \hat{\mathbf{J}}^{-2}.$$

Бачимо, що \hat{g} виражається лише через інтеграли руху.

Спрямовуючи поле вздовж осі z , знаходимо оператор взаємодії

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{e}{2mc} \mathcal{H}(J_z + s_z) = -\frac{e}{2mc} \mathcal{H} \hat{g} \hat{J}_z.$$

Тепер поправка

$$E^{(1)} = \langle \hat{H}_{\text{int}} \rangle = -\frac{e}{2mc} \mathcal{H} \langle \hat{g} \hat{J}_z \rangle.$$

Оскільки тут усі величини є інтегралами руху, то

$$E^{(1)} = -\frac{e}{2mc} \mathcal{H} g \hbar m_j,$$

де так званий множник Ланде¹¹

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)},$$

квантове число $m_j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm j$. Ми отримали вираз для розщеплення енергетичних рівнів атома в магнітному полі, яке відоме під назвою аномального ефекту Зеємана. Для одного електрона $s = 1/2$, а $j = l \pm 1/2$, при $l = 0$, $j = 1/2$, $g = 2$. Якщо спін атома $s = 0$, то множник Ланде $g = 1$ і спростерігаємо так званий нормальний ефект Зеємана. У цьому випадку відстань між сусідніми рівнями дорівнює $|e|\hbar\mathcal{H}/2mc$, як і передбачалось класичною теорією.

§ 80. Рух частинки в однорідному магнітному полі

Дослідимо стаціонарні стани зарядженої частинки зі спіном $\hbar/2$ і зарядом e , яка рухається в однорідному, незалежному від часу магнітному полі напруженості \mathcal{H} . Гамільтоніан такої задачі

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} - (\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathcal{H}),$$

¹¹ Альфред Ланде (1885–1975) — німецький фізик-теоретик, який побудував теорію аномального ефекту Зеємана і в 1922 р. ввів g -фактор — множник Ланде.

де векторний потенціал виберемо, як і в попередньому параграфі, рівним

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}[\mathcal{H}\mathbf{r}],$$

напруженість поля \mathcal{H} направляємо вздовж осі z , $\mathcal{H} = (0, 0, \mathcal{H})$. Отже, ми не враховуємо таких ефектів, як залежність маси від швидкості та спін-орбітальна взаємодія. Однак ми будемо враховувати в гамільтоніані члени, квадратичні за векторним потенціалом \mathbf{A} , якими раніше нехтували. Тобто мова йде про точний розв'язок нерелятивістської задачі з гамільтоніаном Паулі про рух, наприклад, такої частинки, як електрон, на який накладено стале однорідне магнітне поле¹².

Зробимо деякі перетворення в гамільтоніані. Оскільки з внеском, лінійним за \mathbf{A} , ми ознайомились у попередньому параграфі, то, використовуючи ці результати, записуємо гамільтоніан так:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e}{mc}(\mathcal{H}\hat{\mathbf{L}}) - (\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathcal{H}) + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2,$$

нагадаємо, що оператор магнітного моменту частинки $\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B\hat{\mathbf{s}}$, $\hat{\mathbf{s}}$ — оператор спіну. Перетворимо тепер квадратичний член за \mathbf{A} . Отже,

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^2 &= \frac{1}{2}(\mathbf{A}[\mathcal{H}\mathbf{r}]) = \frac{1}{2}(\mathbf{r}[\mathbf{A}\mathcal{H}]) \\ &= \frac{1}{4}(\mathbf{r}[[\mathcal{H}\mathbf{r}]\mathcal{H}]) = \frac{1}{4}\mathbf{r}(\mathbf{r}\mathcal{H}^2 - \mathcal{H}(\mathcal{H}\mathbf{r})) \\ &= \frac{1}{4}[r^2\mathcal{H}^2 - (\mathcal{H}\mathbf{r})^2] = \frac{\mathcal{H}^2}{4}(r^2 - z^2) = \frac{\mathcal{H}^2}{4}(x^2 + y^2), \end{aligned}$$

¹²Цю задачу вперше розв'язав у 1930 році Л. Д. Ландау (1908–1968), лауреат Нобелівської премії з фізики за піонерські дослідження з теорії конденсованих середовищ, особливо рідкого гелію. У 1932–1937 роках він працював у Харкові, де очолював теоретичний відділ Українського фізико-технічного інституту, кафедру теоретичної фізики Харківського механіко-машинобудівного інституту, кафедру загальної фізики Харківського університету.

ми скористались тут циклічною перестановкою в мішаному добутку, розкрили подвійний векторний добуток і врахували, що напруженість поля має відмінну від нуля лише z -компоненту.

Тепер, розписуючи за компонентами оператор кінетичної енергії в гамільтоніані, маємо

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2}{2m} + \frac{e^2 \mathcal{H}^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) + \frac{\hat{p}_z^2}{2m} - \frac{e}{2mc} \mathcal{H} \hat{L}_z - \frac{e}{mc} \mathcal{H} \hat{s}_z.$$

Рівняння Шредингера з цим гамільтоніаном допускає розділення спінових і просторових змінних, і ми можемо записати рівняння лише для просторової хвильової функції $\psi(\mathbf{r})$, покладаючи, замість оператора \hat{s}_z , його власні значення $\hbar m_s$, $m_s = \pm 1/2$:

$$\left\{ \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2}{2m} + \frac{e^2 \mathcal{H}^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) - \frac{e}{2mc} \mathcal{H} \hat{L}_z + \frac{\hat{p}_z^2}{2m} - \frac{e}{mc} \mathcal{H} \hbar m_s \right\} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}).$$

Перші три доданки в гамільтоніані описують рух частинки в площині (x, y) , тому, з огляду на центральну симетрію потенціальної енергії, зручно працювати в циліндричних координатах $x = r \cos \varphi$, $y = r \sin \varphi$, z . Як бачимо, змінні далі розділяються: рух частинки вздовж осі z є вільним рухом із кінетичною енергією $p_z^2/2m$, а для руху в площині (x, y) , користуючись загальними формулами для N -вимірного простору з §44, переходимо до радіального рівняння шляхом підстановки

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{e^{ip_z z/\hbar}}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{\pm il\varphi}}{\sqrt{2\pi}} R(r),$$

$R(r)$ — радіальна хвильова функція; $-\infty < p_z < \infty$; орбітальне квантове число $l = 0, 1, 2, \dots$ визначає проекцію моменту імпульсу

на вісь z , $L_z = \pm \hbar l$. Підставляємо $\psi(\mathbf{r})$ у рівняння Шредингера і зразу записуємо радіальне рівняння для функції

$$\chi(r) = \sqrt{r}R(r).$$

Отже,

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l^*(l^* + 1) + \frac{e^2 \mathcal{H}^2}{8mc^2} r^2 \right] \chi(r) \\ & = \left[E - \frac{p_z^2}{2m} + \frac{e}{2mc} \mathcal{H} \hbar (\pm l + 2m_s) \right] \chi(r), \end{aligned}$$

де ефективне орбітальне квантове число для двовимірного простору $l^* = l - 1/2$.

Ми звели нашу задачу до рівняння Шредингера для двовимірного просторового осцилятора з частотою $|e|\mathcal{H}/2mc$, що дає змогу скористатись результатами розв'язку цієї проблеми з § 40, заміною l на l^* . Для рівнів енергії маємо

$$E - \frac{p_z^2}{2m} + \frac{e}{2mc} \mathcal{H} \hbar (\pm l + 2m_s) = \hbar \frac{|e|\mathcal{H}}{2mc} (2n_r + l^* + 3/2),$$

де $n_r = 0, 1, 2, \dots$ — радіальне квантове число, або

$$E = \frac{p_z^2}{2m} + \frac{|e|\mathcal{H}\hbar}{2mc} (2n_r + l + 1) \mp \frac{e\mathcal{H}\hbar}{2mc} l - \frac{e}{mc} \mathcal{H} \hbar m_s.$$

Легко зауважити, що як для $e > 0$, так і для $e < 0$ енергія залежить від головного квантового числа $n = n_r + l$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Остаточо

$$E_n = \frac{|e|\mathcal{H}\hbar}{mc} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m} - \frac{e}{mc} \mathcal{H} \hbar m_s.$$

Ці рівні енергії називають рівнями Ландау. Як бачимо, вони є виродженими: енергію визначає головне квантове число n , а не окремі числа n_r та l . Це зумовлено тим, що координати центра кола, $x/2 + cp_y/e\mathcal{H}$, $y/2 - cp_x/e\mathcal{H}$, по якому рухається частинка згідно з законами класичної механіки, є інтегралами руху, однак

вони не можуть мати одночасно певних значень, оскільки відповідні їм оператори не комутують між собою. А це, як ми знаємо з § 17, приводить до виродження. Отже, причиною виродження є те, що в класичному випадку енергія не фіксує координати центра кола, вона визначає лише його радіус. Зауважимо, що представлення операторів координат центра кола залежить від калібрування \mathbf{A} , якщо записувати їх через компоненти узагальненого імпульсу \mathbf{p} . Вони, очевидно, не залежатимуть від калібрування векторного потенціалу, якщо виразити їх через компоненти швидкості частинки $\mathbf{v} = (\mathbf{p} - e\mathbf{A}/c)/m$, які є спостережуваними величинами: $x + mc v_y / e\mathcal{H}$, $y - mc v_x / e\mathcal{H}$. Допитливий Читач може самостійно обчислити комутатори операторів координат центра кола між собою та з оператором \hat{L}_z і детальніше дослідити це цікаве питання. Крім цього, маємо ще додаткове виродження, зумовлене так званою суперсиметрією гамільтоніану (див. виноску на стор. 212): для $e < 0$ рівні з квантовими числами n , $m_s = 1/2$ та $n + 1$, $m_s = -1/2$ збігаються; для $e > 0$ беремо протилежні знаки m_s .

Хвильові функції $R(r)$ беремо з § 40 заміною орбітального квантового числа l на l^* і з вимогою, щоб $n_r + l^* + 1 > -1/2$ або $n_r + l > -1$, тобто головне квантове число $n \geq 0$. Крім того, пам'ятаємо, що тепер для того, щоб отримати радіальну функцію $R(r)$, необхідно функцію $\chi(r)$ поділити на \sqrt{r} , а не на r , як у тривимірному випадку (див. також § 44). Отже, щоб записати явний вигляд радіальної функції для нашої задачі, формально множимо функцію $R_{n,l}(r)$ з § 40 на \sqrt{r} , замість l пишемо $l^* = l - 1/2$, а замість прийнятого там позначення n для радіального квантового числа пишемо n_r і після цього використовуємо для індексації орбітальне число l та головне квантове число $n = n_r + l$:

$$R_{n,l}(r) = (-)^{n-l} \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \sqrt{\frac{(n-l)!}{n!}} \rho^l e^{-\rho^2/2} \bar{L}_{n-l}^l(\rho^2),$$

тут $\bar{L}_n^l(x)$ — узагальнений поліном Лагерра, а частота $\omega = |e\mathcal{H}/2mc$, знерозмірена координата $\rho = r/\sqrt{\hbar/m\omega}$. Зокрема для основного стану ($n = 0, l = 0$)

$$R_{0,0}(r) = \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} e^{-\rho^2/2}.$$

Розглянуте квантування енергетичного спектра зарядженої частинки в магнітному полі пояснює явище діамagnetизму електронів провідності в металах.

Приклад. Квантова брахістохрона. На електрон, що перебуває в стані “спін вверх” $|\uparrow\rangle$ у момент часу $t = 0$, накладаємо однорідне, незалежне від часу магнітне поле з напруженістю \mathcal{H} . Визначити, при якому напрямі магнітного поля час переходу електрона в стан “спін униз” $|\downarrow\rangle$ буде якнайменшим.

Гамільтоніан частинки $\hat{H} = -(\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathcal{H})$, де оператор магнітного моменту $\hat{\boldsymbol{\mu}} = e\hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}/2mc$, для електрона $e = -|e|$. Оператор еволюції

$$\hat{S} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = \cos \omega t - i(\mathbf{n}\hat{\boldsymbol{\sigma}}) \sin \omega t,$$

де частота $\omega = |e|\mathcal{H}/2mc$, одиничний вектор $\mathbf{n} = \mathcal{H}/\mathcal{H}$; тут ми скористалися розкладом експоненти в ряд і властивістю матриць Дірака: $(\mathbf{n}\hat{\boldsymbol{\sigma}})^2 = 1$.

Дія оператора еволюції на початковий стан дає:

$$\hat{S}|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} \cos \omega t - i n_z \sin \omega t \\ (n_y - i n_x) \sin \omega t \end{pmatrix},$$

де компоненти одиничного вектора у сферичних координатах

$$n_x = \cos \varphi \sin \theta, \quad n_y = \sin \varphi \sin \theta, \quad n_z = \cos \theta.$$

Кінцевий стан, у який переходить електрон, фіксуємо так:

$$|\nearrow\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix},$$

причому з умови нормування очевидно, що $|a|^2 + |b|^2 = 1$.

Час T , за який частинка “скотиться” зі стану $|\uparrow\rangle$ у стан $|\nearrow\rangle$, визначаємо з умови збігу станів $\hat{S}|\uparrow\rangle$ і $|\nearrow\rangle$. Прирівнюємо, наприклад, модулі величин b і нижнього рядка стану $\hat{S}|\uparrow\rangle$, а рівність фаз забезпечуємо добором азимутального кута φ . Пам’ятаємо при цьому, що квантовомеханічні стани визначені з точністю до довільного фазового множника і тому важливими є не самі фази складових векторів станів, а їхні різниці. Отже:

$$|b| = \sqrt{n_x^2 + n_y^2} \sin \omega t = \sqrt{1 - n_z^2} \sin \omega t = \sin \theta \sin \omega t,$$

тобто час $T = \frac{1}{\omega} \arcsin(|b|/\sin \theta)$. До такого ж результату прийдемо, зрозуміло, прирівнюванням модулів величини a та першого рядка стану $\hat{S}|\uparrow\rangle$. Мінімальний час T_{\min} знаходимо з умови мінімуму функції $T = T(\theta)$, яка дає $\theta = \pi/2$, тобто $\vec{\mathcal{H}}$ лежить у площині (x, y) , а

$$T_{\min} = \frac{1}{\omega} \arcsin|b|.$$

Якщо нас цікавить “скочування” частинки в стан “спін униз”, коли $a = 0$, $b = 1$, то $T_{\min} = \pi/2\omega$.

Зауважимо, що, на відміну від класичних задач про брахістохрону, коли потрібно знайти траєкторію руху частинки, за якою вона якнайшвидше дістанеться з однієї точки в іншу, у квантовій механіці визначаємо, з якими параметрами гамільтоніана частинка якнайшвидше “скочується” з одного квантового стану в інший.

ГЛАВА XI

КВАНТОВА МЕХАНІКА СИСТЕМИ БАГАТЬОХ ЧАСТИНОК

§ 81. Принцип тотожності частинок у квантовій механіці

При формулюванні фундаментальних принципів квантової механіки ми, як правило, зосереджували увагу на одній частинці. Зрозуміло, однак, що основні постулати та першопринципні рівняння квантової теорії працюють незалежно від того, чи розглядається одна частинка, чи їх сукупність. Стан системи багатьох частинок також визначається хвильовою функцією, яка зберігає свій зміст амплітуди ймовірності. Для системи N частинок хвильова функція $\psi = \psi(q_1, \dots, q_N; t)$ залежить від змінних q_1, \dots, q_N , кожна з яких задає координати частинки з відповідним номером. Вона задовольняє основне рівняння квантової механіки — хвильове рівняння Шредингера:

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

де гамільтоніан

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m_j} + U(q_1, \dots, q_N; t)$$

складається з суми операторів кінетичних енергій частинок і потенціальної енергії U , яка містить як взаємодію частинок із зовнішнім полем, так і їх взаємодію між собою; $\hat{\mathbf{p}}_j$ — оператор імпульсу j -ої частинки, m_j — її маса.

Якщо гамільтоніан не залежить явно від часу, то багаточастинкова система описується стаціонарними станами, хвильові функції яких визначаються разом із можливими значеннями енергії з рівняння Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi.$$

Розв'язок такого рівняння є складною математичною задачею. Моделі, які допускають точні розв'язки, є рідкістю, і тому основним підходом при дослідженні проблеми багатьох тіл є різноманітні наближені методи.

Розглянемо важливий клас багаточастинкових систем, а саме, сукупність N однакових частинок. Такі системи виявляють додаткові особливості принципового характеру, які не мають аналога в класичній механіці. Що таке однакові частинки? Це частинки, які мають однакові масу, заряд, спин, власний магнітний момент і т. д. та поведуться однаково в тих самих умовах. У класичній механіці за кожною з частинок, навіть якщо вони і є однаковими, можна простежити, оскільки вони рухаються по своїх траєкторіях і не втрачають індивідуальності. У квантовій механіці ситуація є принципово іншою. Якщо в певний момент часу ми пронумеруємо частинки, то за деякий час, локалізавши одну з них, ми не зможемо ідентифікувати її номер. Це пов'язано з тим, що поняття траєкторії у квантовій механіці, внаслідок принципу невизначеності Гайзенберга, не має змісту. Мовою хвильових пакетів це означає, що в наступний момент часу після присвоєння номерів частинкам їхні хвильові пакети перекриються і нумерація частинок переплутається. Таким чином, у квантовій механіці немає жодної змоги розрізнити однакові частинки. Це твердження і становить так званий принцип тотожності частинок у квантовій механіці.

Перейдемо до математичного формулювання принципу тотожності. Розглянемо для спрощення систему, яка складається з $N = 2$ тотожних частинок. Позначимо через x сукупність координат частинок, під якими будемо розуміти як просторові $\mathbf{r} = (x, y, z)$, так і спінові координати $s: x = (\mathbf{r}, s)$. За означенням хвильової функції $\psi(x_1, x_2)$ такої системи, величина $|\psi(x_1, x_2)|^2$ дорівнює густині ймовірності того, що перша частинка перебуває в околі точки x_1 , а друга — в околі точки x_2 . Якщо частинки переставити місцями, то їхня хвильова функція $\psi = \psi(x_2, x_1)$. Тепер величина $|\psi(x_2, x_1)|^2$ дорівнює густині ймовірності того, що перша частинка є в околі точки x_2 , а друга — в околі x_1 . Оскільки частинки тотожні, то повинна виконуватись рівність

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

— це і є математичне формулювання принципу тотожності частинок. Звідси випливає, що хвильова функція з переставленими частинками з точністю до фазового множника збігається з вихідною¹:

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

Знайдемо значення фази α . Уведемо оператор перестановки частинок \hat{P} такий, що

$$\hat{P}\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1).$$

Отже, дія цього оператора зводиться до множення функції на $e^{i\alpha}$:

$$\hat{P}\psi(x_1, x_2) = e^{i\alpha} \psi(x_1, x_2)$$

— рівняння на власні значення для оператора перестановки. Подіємо на це рівняння ще раз оператором \hat{P} :

$$\hat{P}^2\psi(x_1, x_2) = e^{i\alpha} \hat{P}\psi(x_1, x_2) = e^{2i\alpha} \psi(x_1, x_2).$$

Однак, з іншого боку,

$$\hat{P}^2\psi(x_1, x_2) = \hat{P}\psi(x_2, x_1) = \psi(x_1, x_2).$$

Іншими словами, діючи двічі оператором перестановки, ми залишаємо частинки на своїх місцях. Отже, виходить, що

$$e^{2i\alpha} \psi(x_1, x_2) = \psi(x_1, x_2),$$

або

$$e^{2i\alpha} = 1.$$

Звідси випливає, що $2i\alpha = 2i\pi n$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, тобто $\alpha = \pi n$, а власне значення оператора перестановки

$$e^{i\alpha} = \pm 1.$$

¹Увесь час ми підкреслювали, що фазовий множник у хвильовій функції не відіграє жодної ролі й не впливає на фізичні результати. Однак це стосувалось “стартового” фазового множника, а не того, який виникає при перетвореннях над хвильовою функцією. Фаза, яка “набігає” під час таких перетворень, як ми бачили в §2, відіграє принципово важливу роль.

Таким чином,

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

Отже, під час перестановки тотожних частинок хвильова функція може змінювати лише знак.

Очевидно, цей результат узагальнюється на систему з N однакових частинок. Наприклад, переставляючи частинку номер 2 з частинкою номер N , маємо:

$$\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{N-1}, x_N) = \pm\psi(x_1, x_N, x_3, \dots, x_{N-1}, x_2).$$

Ми отримали важливий результат: при перестановці будь-яких двох частинок із сукупності N однакових частинок їхня хвильова функція або не змінює знака, або змінює на протилежний. Іншими словами, хвильова функція системи N тотожних частинок є симетричною або антисиметричною. Важливо, що ця властивість зберігається з часом. Справді, оскільки гамільтоніан системи N тотожних частинок $\hat{H} = \hat{H}(x_1, \dots, x_N)$ не змінюється від їх перестановки, то оператор перестановки \hat{P} є інтегралом руху. Наприклад, нехай $N = 2$. Маємо

$$\begin{aligned} \hat{P}\hat{H}\psi &= \hat{P}\hat{H}(x_1, x_2)\psi(x_1, x_2) = \hat{H}(x_2, x_1)\psi(x_2, x_1) \\ &= \hat{H}(x_1, x_2)\psi(x_2, x_1) = \hat{H}(x_1, x_2)\hat{P}\psi(x_1, x_2) = \hat{H}\hat{P}\psi, \end{aligned}$$

або

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

Таким чином, оператор перестановки комутує з гамільтоніаном, і отже, він є інтегралом руху. Це означає, що властивість хвильових функцій змінювати або не змінювати знак не залежить від часу. Якщо, наприклад, антисиметрична хвильова функція описує систему електронів сьогодні, то вона ж буде описувати її і завтра...

Зі сказаного випливає, що з усіх можливих розв'язків рівняння Шредингера ми повинні відібрати лише такі, які є симетричними або антисиметричними — тільки вони мають фізичний зміст. Симетричні хвильові функції описують так звані бозе-частинки, або бозони. Антисиметричні функції описують фермі-частинки,

або ферміони. Ці назви походять від прізвищ учених, які запропонували відповідні статистики для сукупностей однакових частинок. Симетричну статистику запропонував у 1924 році індійський учений С. Бозе (1894–1974) для квантів світла й узагальнив А. Айнштайн для частинок із масою спокою, відмінною від нуля. У 1926 році Е. Фермі запропонував антисиметричну статистику для електронів, а її зв'язок із квантовою механікою встановив П. А. М. Дірак.

В. Паулі в 1940 році на основі релятивістської квантової механіки показав, що статистика, якій підкоряються частинки, однозначно пов'язана з їхнім спіном: ферміони — це частинки з півцілим спіном, а бозони — із цілим. Прикладом ферміонів є такі елементарні частинки, як електрон, протон, нейтрон, мюон, нейтрино, позитрон. Бозонами є фотон, мезони. Якщо частинки є складними, то хвильова функція також є симетричною або антисиметричною, залежно від їхнього спіну: атом ${}^3\text{He}$ має спін $1/2$, і отже, це ферміон, а атом ${}^4\text{He}$, спін якого дорівнює нулеві, є бозоном. Таким чином, усі частинки можна поділити на два класи — ферміони і бозони². Фізичні властивості систем, що складаються з бозонів, суттєво відрізняються від властивостей багатоферміонних систем. Яскравим прикладом цього є рідкі ${}^3\text{He}$ та ${}^4\text{He}$.

Якщо гамільтоніан системи не залежить від спінових ступенів вільності, як це є в нерелятивістському наближенні, то рівняння Шредингера допускає розділення змінних. Повна хвильова функція, яка залежить від просторових і спінових координат, може бути зображена у вигляді добутку:

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \chi(s_1, \dots, s_N)\varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N),$$

²У так званих суперсиметричних квантових теоріях поля допускається перехід частинок між цими двома станами-сортами. Математичний апарат цих теорій ґрунтується на алгебрі Грассмана. Німецький математик Герман Грассман (1809–1877) займався побудовою вищих комплексних чисел. Точку в N -вимірному просторі він задавав виразом $x_1 e_1 + x_2 e_2 + \dots + x_N e_N$, де e_i — одиничні елементи (твірні алгебри Грассмана), підкорені умові $e_i e_k = -e_k e_i$, так що $e_i^2 = 0$. У 60-х та 70-х роках минулого століття алгебра Грассмана зазнала інтенсивного розвитку завдяки її застосуванню до вивчення систем багатьох ферміонів. “Грассманізація” інших задач теоретичної фізики дає змогу отримувати нові фундаментальні результати. Введення похідних та інтегралів за твірними алгебри Грассмана привели до створення суперматематики.

де функція χ залежить лише від спінових змінних — і її називають спіновою хвильовою функцією, функція φ залежить лише від просторових координат — її називають координатною хвильовою функцією. Фактично рівняння Шредингера визначає лише координатну функцію φ . І здавалось би, що спінова функція χ не має ніякого впливу на фізичні властивості системи. Однак, унаслідок принципу тотожності, це не так. Справді, оскільки повна хвильова функція ψ має певну симетрію, то вибором симетрії спінової функції χ ми фіксуємо ту чи іншу симетрію функції φ . Тому середнє значення гамільтоніана, тобто енергія системи, буде залежати від того, якою є спінова функція. Наприклад, для електронів хвильова функція ψ є антисиметричною, отже для її утворення як добутку χ на φ є дві можливості:

$$\psi^a = \chi^a \varphi^s$$

або

$$\psi^a = \chi^s \varphi^a,$$

де значками “ s ” та “ a ” позначено функції симетричні й антисиметричні щодо перестановки відповідних координат частинок. Таким чином, у першому випадку енергія

$$E_s = \langle \psi^a | \hat{H} | \psi^a \rangle = \langle \chi^a | \chi^a \rangle \langle \varphi^s | \hat{H} | \varphi^s \rangle = \langle \varphi^s | \hat{H} | \varphi^s \rangle.$$

Ми вважаємо, що спінова й координатна хвильові функції є нормованими. У другому випадку енергія

$$E_a = \langle \varphi^a | \hat{H} | \varphi^a \rangle.$$

Зрозуміло, що ці два значення енергії є різними. Отже, можливі значення енергії залежать від спінового стану системи, незважаючи на те, що гамільтоніан не залежить від спінових змінних. Цю залежність трактують як своєрідну взаємодію між частинками, яку називають обмінною взаємодією, а різницю між E_a та E_s — обмінною енергією. Насправді це не взаємодія в прямому розумінні, а чисто квантовий ефект, який є наслідком тотожності частинок. Тобто додаткову умову, яку накладаємо на хвильову функцію системи багатьох однакових частинок, що зумовлена

квантовомеханічним принципом тотожності, трактуємо як своєрідну міжчастинкову взаємодію³.

Розглянемо систему незваємодіючих однакових частинок, кожену з яких описує хвильова функція $\psi_f(x)$. Стан системи можна визначити, якщо вказати номери станів f , у яких перебувають окремі частинки: $\psi_{f_1}(x_1), \dots, \psi_{f_N}(x_N)$. Побудуємо з цих одночастинкових функцій хвильову функцію цілої системи. Нехай спочатку $N = 2$. Як добуток хвильових функцій $\psi_{f_1}(x_1)\psi_{f_2}(x_2)$, так і добуток з переставленими координатами $\psi_{f_1}(x_2)\psi_{f_2}(x_1)$ описує систему двох частинок, однак вони не мають певної симетрії. Якщо утворити лінійні комбінації цих добутків

$$\psi_{f_1, f_2}(x_1, x_2) = C_1 \psi_{f_1}(x_1)\psi_{f_2}(x_2) + C_2 \psi_{f_1}(x_2)\psi_{f_2}(x_1),$$

то, згідно з принципом суперпозиції, функція $\psi_{f_1, f_2}(x_1, x_2)$ також описує стан цих частинок. З умови симетрії, яка випливає з тотожності частинок, маємо $|C_1|^2 = |C_2|^2$ і, приймаючи величини C_1, C_2 дійсними, знаходимо, що $C_2 = \pm C_1$. Отже,

$$\psi_{f_1, f_2}(x_1, x_2) = C_1 [\psi_{f_1}(x_1)\psi_{f_2}(x_2) \pm \psi_{f_1}(x_2)\psi_{f_2}(x_1)],$$

де верхній знак дає симетричну, а нижній — антисиметричну хвильову функцію системи двох частинок. З умови нормування

$$\int \int |\psi_{f_1, f_2}(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 = 1$$

отримуємо $C_1 = 1/\sqrt{2}$. Ми припускаємо, що одночастинкові функції $\psi_f(x)$ є ортонормованими. Під значком інтегрування за змінною x розуміємо інтегрування за неперервною просторовою координатою \mathbf{r} та підсумовування за дискретними значеннями спінової змінної s . Таким чином, правильними, симетризованими хвильовими функціями системи двох тотожних частинок є

$$\psi_{f_1, f_2}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{f_1}(x_1)\psi_{f_2}(x_2) \pm \psi_{f_1}(x_2)\psi_{f_2}(x_1)].$$

³Узагалі кажучи, будь-яку додаткову в'язь, яку накладаємо на рівняння руху (класичні чи квантові), можна трактувати як додаткову силу. Фактично це співзвучно ідеї так званої геометризації взаємодій, яка реалізована, зокрема, у загальній теорії відносності стосовно гравітаційної взаємодії.

Цей результат легко узагальнити на систему з N частинок. Зауважимо, що антисиметрична хвильова функція (нижній знак “—”) $\psi_{f_1, f_2}(x_1, x_2)$ є визначником другого порядку. Тому для N фермі-частинок антисиметричну хвильову функцію також запишемо у вигляді визначника N -го порядку:

$$\psi_{f_1, \dots, f_N}(x_1, \dots, x_N) = C_N \begin{vmatrix} \psi_{f_1}(x_1) & \psi_{f_1}(x_2) & \dots & \psi_{f_1}(x_N) \\ \psi_{f_2}(x_1) & \psi_{f_2}(x_2) & \dots & \psi_{f_2}(x_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{f_N}(x_1) & \psi_{f_N}(x_2) & \dots & \psi_{f_N}(x_N) \end{vmatrix}.$$

Коли розписати цей визначник, то отримаємо $N!$ членів і з умови нормування хвильової функції цілої системи знайдемо, що $C_N = 1/\sqrt{N!}$. Якщо дві частинки мають однакові індекси станів f , наприклад $f_1 = f_2$, то два рядки визначника є однаковими і за його властивістю хвильова функція тотожно обертається в нуль. Це означає, що таких станів, коли є хоча б дві частинки з однаковими квантовими числами, не існує — принцип Паулі⁴.

Для бозонів також користуються написаною вище функцією, якщо при розкритті визначника всі знаки “мінус” замінити на “плюс”. Такий визначник називають перманентом. Для багато-бозонної системи принцип Паулі вже не має місця, оскільки всі члени входять у $\psi_{f_1, \dots, f_N}(x_1, \dots, x_N)$ зі знаком “плюс”. Отже, тут можливий випадок, коли всі частинки перебувають в одному й тому ж стані. Це так званий бозе-конденсат. Зрозуміло, що при цьому переставляння частинок з однаковими індексами станів не дає нових доданків у хвильовій функції.

Загалом хвильову функцію системи N тотожних невзаємодіючих частинок можна записати в такому вигляді:

$$\psi_{f_1, \dots, f_N}(x_1, \dots, x_N) = C_N \sum_Q (\pm)^Q \psi_{f_{Q1}}(x_1) \dots \psi_{f_{QN}}(x_N),$$

де підсумовування проводимо за всіма можливими перестановками Q різних індексів f_1, \dots, f_N ; нижній знак береться для ферміонів, причому парне число перестановок дає знак “плюс”, непарне

⁴Цей принцип сформулював В. Паулі в 1924–1925 роках до створення квантової механіки, за що в 1945 році отримав Нобелівську премію.

— знак “мінус”, а верхній знак — для бозонів. Стала нормування для ферміонів

$$C_N = 1/\sqrt{N!}.$$

Для бозонів

$$C_N = \sqrt{N_{f_1}! \dots N_{f_N}!/N!},$$

де N_{f_i} — це число індексів серед f_1, \dots, f_N , що набувають одного й того ж значення f_i . Величини N_{f_i} називають числами заповнення відповідних одночастинкових станів. Таку сталу нормування для бозонів отримуємо тому, що кількість різних доданків у хвильовій функції є меншою, ніж $N!$, і дорівнює $N!/(N_{f_1}! \dots N_{f_N}!)$. Між іншим, формально для ферміонів сталу нормування можна записати так само, як і для бозонів, тому що в цьому випадку всі $N_{f_i}! = 1$, оскільки $N_{f_i} = 0, 1$.

На завершення цього параграфу звернемо увагу Читача на деякі узагальнення статистик тотожних частинок. Можна формально розглянути певною мірою штучну статистику, так звану парастатистику (префікс пара... походить від грецького *para*... і означає близький, схожий, але не тотожний), коли в деякому квантовому стані може перебувати не більше, ніж p частинок: при $p = 1$ маємо статистику Фермі–Дірака, а якщо $p = \infty$, то отримуємо статистику Бозе–Айнштайна. Усі відомі на сьогодні елементарні частинки відповідають лише цим граничним значенням величини p . Були спроби знайти частинки зі скінченим значенням $p > 1$, але безуспішні. Чому Природа надала перевагу саме цим частковим випадкам $p = 1, \infty$ залишається таїною... .

Інше можливе узагальнення статистик стосується фази α , яка набігає у хвильовій функції при перестановці частинок. Як ми бачили, ця фаза $\alpha = \pi\alpha'$, де дійсне число α' набувало значень нуль або одиниця. Можна формально розглянути дробове значення α' (його називають статистичним параметром) із проміжку $0 \leq \alpha' \leq 1$, у якому α' змінюється неперервно, і ми отримуємо дробову статистику. Хоча спостережувані елементарні частинки є або ферміонами ($\alpha' = 1$), або бозонами ($\alpha' = 0$), можливі ситуації, коли вивчення деякого фізичного явища ефективно зводиться до

дослідження системи квазічастинок з будь-яким дробовим значенням статистичного параметра α' . Звертаємо також увагу й на те, що значення $\alpha' = 0, 1$ ми отримали з аналізу операції перестановки тотожних частинок, однак фізична реалізація переставляння частинок місцями з урахуванням їхніх розмірів в одно- та дво- вимірному просторі не є очевидною. Отже, виникає задача про дослідження системи тотожних частинок із будь-яким значенням α , так званих еніонів (англ. anyon, від any — будь-який).

Приклад 1. Хвильова функція основного стану системи N безспінових вільних бозе-частинок в об'ємі V .

Основний стан характеризується найменшим значенням енергії, яке реалізується, коли імпульси всіх частинок дорівнюють нулеві: $f_1 = \mathbf{p}_1 = 0, \dots, f_N = \mathbf{p}_N = 0$ і одночастинкові функції, які є плоскими хвилями, $\psi_f(x) = 1/\sqrt{V}$. У загальному виразі для хвильової функції $\psi_{f_1, \dots, f_N}(x_1, \dots, x_N)$ числа заповнення $N_{\mathbf{p}} = 0$ для $\mathbf{p} \neq 0$, а для $\mathbf{p} = 0$ величина $N_{\mathbf{p}=0} = N$. Оскільки різних індексів станів немає, то й кількість перестановок дорівнює одиниці. Таким чином, хвильова функція основного стану

$$\psi_0 = \psi_{0, \dots, 0}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = 1/V^{N/2}.$$

Вона описує так званий бозе-конденсат, коли всі частинки “скоонденсовані” на квантовому рівні $\mathbf{p} = 0$.

Теоретичні розрахунки й експериментальні вимірювання в надплинному ⁴Не дають для відносної кількості атомів бозе-конденсату кілька відсотків при температурі абсолютного нуля. На перший погляд, існування бозе-конденсату заперечує принцип невизначенностей Гайзенберга, оскільки рух кожного атома обмежений невеликим об'ємом в оточенні його найближчих сусідів і мінімально можливий імпульс $p \sim \hbar/\langle r \rangle$, де $\langle r \rangle$ — середня відстань між атомами. Однак принцип тотожності не дає змоги ідентифікувати атоми, тому невідзначеність координати дорівнює не $\langle r \rangle$, а лінійному розмірові L усього макроскопічного об'єму, в якому перебувають атоми, і отже, мінімальний імпульс $p \sim \hbar/L$, $L \gg \langle r \rangle$ і при $L \rightarrow \infty$ величина $p \rightarrow 0$.

Бозе-конденсатний стан для кількох тисяч частинок створено також в експериментальних установках з лазерним охолодженням атомів⁵.

Приклад 2. Обчислити в першому наближенні теорії збурень енергію основного стану системи N взаємодіючих безспінових бозе-частинок в об'ємі V .

⁵За досягнення бозе-айнштайнівської конденсації в розріджених газах атомів лужних металів, а також за перші фундаментальні дослідження властивостей цих конденсатів Е. А. Корнелл, В. Кеттерле та К. Е. Вімен одержали Нобелівську премію 2001 року.

Потенціальну енергію парних взаємодій між частинками

$$\Phi = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

розглядаємо як збурення. Нульове наближення енергії основного стану дорівнює нулеві, оскільки імпульси та кінетичні енергії окремих частинок дорівнюють нулеві (бозе-конденсат). Перша поправка

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle 0 | \Phi | 0 \rangle \\ &= \int \dots \int \psi_{0, \dots, 0}^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Phi \psi_{0, \dots, 0}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{V^N} \int \dots \int \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{V^N} \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{V^N} \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int \int \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{N(N-1)}{2V} \int \Phi(R) d\mathbf{R}. \end{aligned}$$

Ми використали тут із попереднього прикладу вирази для хвильової функції основного стану, а останню рівність отримуємо переходом від змінних $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ до нових змінних $\mathbf{r}_1, \mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ з якобіаном, рівним одиниці. Остаточно

$$E^{(1)} = \frac{N(N-1)}{2V} \nu_0,$$

де ν_0 — нульова компонента коефіцієнта Фур'є енергії парної взаємодії між частинками.

Приклад 3. Збуджені стани рідкого ^4He . Хвильову функцію нижчого збудженого стану системи N незважених бозе-частинок отримуємо із загальної формули, покладаючи для $(N-1)$ частинок імпульси рівними нулеві, а для однієї з них — імпульс $\mathbf{p} \neq 0$:

$$\begin{aligned} \psi &= \sqrt{\frac{(N-1)!}{N!}} \left(\frac{1}{\sqrt{V}} \right)^{N-1} \frac{e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}_1/\hbar}}{\sqrt{V}} + \dots \\ &\dots + \sqrt{\frac{(N-1)!}{N!}} \left(\frac{1}{\sqrt{V}} \right)^{N-1} \frac{e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}_N/\hbar}}{\sqrt{V}} \end{aligned}$$

або

$$\psi = \psi_0 \rho_{-\mathbf{q}}, \quad \mathbf{q} = \mathbf{p}/\hbar, \quad \rho_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j}.$$

Такий вигляд функції можна записати як перше наближення і для системи взаємодіючих бозе-частинок, якщо під ψ_0 розуміти точну хвильову функцію основного стану і врахувати сталу нормування:

$$\psi = \psi_0 \rho_{-\mathbf{q}} / \sqrt{S_q},$$

де структурний фактор $S_q = \langle \psi_0 | \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} | \psi_0 \rangle$, так що $\langle \psi | \psi \rangle = 1$; для ідеального бозе-газу $S_q = 1$.

Обчислимо з цією хвильовою функцією енергію збудженого стану для такої квантової бозе-рідини як рідкий ^4He . З рівняння Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \Phi \right) \psi = E\psi,$$

беручи до уваги рівняння для основного стану з ψ_0 і енергією E_0 , знаходимо:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \left[\psi_0 \nabla_j^2 \varphi + 2 (\nabla_j \varphi) (\nabla_j \psi_0) \right] = (E - E_0) \psi_0 \varphi,$$

$\varphi = \rho_{-\mathbf{q}} / \sqrt{S_q}$. Множимо це рівняння на ψ^* й інтегруємо за всіма координатами частинок. Скористайтесь тим, що ψ_0 , як хвильова функція основного стану, є дійсною величиною, тому $\psi_0 \nabla_j \psi_0 = \nabla_j \psi_0^2 / 2$, й інтегруванням частинами у другому доданку в квадратних дужках перекидаємо дію оператора ∇_j з ψ_0^2 наліво. У результаті отримуємо, що

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \langle \psi_0 | |\nabla_j \varphi|^2 | \psi_0 \rangle = E - E_0,$$

або, підставляючи φ , одержуємо остаточно для енергії $E_q = E - E_0$:

$$E_q = \hbar^2 q^2 / 2m S_q.$$

Цей вираз, який уперше знайшов Р. Фейнман у 1953 році, якісно правильно описує енергетичний спектр наддлинного ^4He .

§ 82. Теорія атома гелію

Атом гелію є найпростішим серед багатоелектронних атомів, але саме на ньому теорія Бора не змогла подолати труднощів із поясненням спектральних термів. І лише зі створенням квантової

механіки В. Гайзенбергом і Е. Шредингером вдалося дати чітке пояснення спостережуваних закономірностей спектральних ліній гелію й побудувати для них кількісну теорію. Це фактично зробив Гайзенберг у своїх перших роботах.

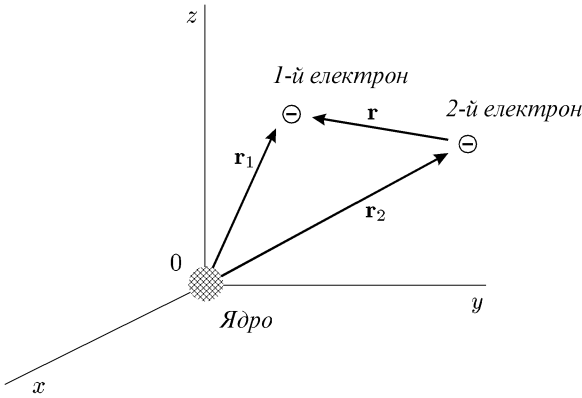


Рис. 64. Система двох електронів у полі ядра.

Отже, розглянемо систему, яка складається з двох електронів, що рухаються в полі ядра із зарядом $Z|e|$ (див. рис. 64). До таких систем належать атом гелію, однократно йонізований атом літію, від'ємний йон водню H^- та інші багатократні йони. Ми знехтуємо релятивістськими поправками. Крім того, будемо вважати ядро нерухомим, беручи до уваги те, що відношення маси електрона m до маси ядра M є малою величиною, $m/M \ll 1$.

Запишемо гамільтоніан такої системи, помістивши ядро в початок координат:

$$\hat{H} = \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) + \hat{V},$$

де гамільтоніан першого електрона в полі ядра

$$\hat{H}_0(1) = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1},$$

другого електрона —

$$\hat{H}_0(2) = \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2}$$

та оператор енергії міжелектронної кулонівської взаємодії

$$\hat{V} = \frac{e^2}{r},$$

$\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ — радіус-вектори електронів, $\hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{p}}_2$ — оператори їхніх імпульсів, а $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$.

Розгляньмо спочатку основний стан. Якщо припустити, що електрони між собою не взаємодіють, то ми маємо водневоподібну задачу і основний стан обох електронів задається такими квантовими числами: $n_1 = 1, l_1 = 0, m_1 = 0; n_2 = 1, l_2 = 0, m_2 = 0$. Тобто обидва електрони перебувають в $|1s\rangle$ -стані. Ця електронна конфігурація зображається як $(1s)^2$. Отже, електрони описуємо такими координатними хвильовими функціями:

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r_1/a},$$

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r_2/a},$$

де

$$a = a_B/Z.$$

Електрони є фермі-частинками, і повна хвильова функція $\psi = \psi(x_1, x_2)$ повинна бути антисиметричною:

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

Спінкові та координатні змінні розділяються, отже

$$\psi(x_1, x_2) = \chi(s_1, s_2)\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

Оскільки обидва електрони перебувають у $|1s\rangle$ -стані, то з $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)$ та $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)$ можна утворити лише симетричну координатну хвильову функцію:

$$\varphi = \varphi^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2).$$

Таким чином, спінова функція повинна бути антисиметричною:

$$\chi(s_1, s_2) = \chi^a(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_{\uparrow}(s_1) \chi_{\downarrow}(s_2) - \chi_{\downarrow}(s_1) \chi_{\uparrow}(s_2) \},$$

де одноелектронні спінові функції у власному зображенні (спіно-ри), з якими ми познайомились у §35,

$$\chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Тут за змінну s слугує проєкція спіну на виділену вісь, яка набуває двох значень ($\pm \hbar/2$).

Дослідимо спіновий стан, який описує функція $\chi^a(s_1, s_2)$. Для цього подіємо на неї оператором z -компоненти повного спіну $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2$, де $\hat{\mathbf{s}}_1 = \hbar \hat{\boldsymbol{\sigma}}_1/2$, $\hat{\mathbf{s}}_2 = \hbar \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2/2$ — оператори спінів першого та другого електронів. Отже,

$$\begin{aligned} \hat{S}^z \chi^a(s_1, s_2) &= (\hat{s}_1^z + \hat{s}_2^z) \chi^a(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_{\downarrow}(s_2) \hat{s}_1^z \chi_{\uparrow}(s_1) \\ &- \chi_{\uparrow}(s_2) \hat{s}_1^z \chi_{\downarrow}(s_1) + \chi_{\uparrow}(s_1) \hat{s}_2^z \chi_{\downarrow}(s_2) - \chi_{\downarrow}(s_1) \hat{s}_2^z \chi_{\uparrow}(s_2) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{\hbar}{2} \chi_{\downarrow}(s_2) \chi_{\uparrow}(s_1) - \left(-\frac{\hbar}{2} \right) \chi_{\uparrow}(s_2) \chi_{\downarrow}(s_1) \right. \\ &\left. + \left(-\frac{\hbar}{2} \right) \chi_{\uparrow}(s_1) \chi_{\downarrow}(s_2) - \frac{\hbar}{2} \chi_{\downarrow}(s_1) \chi_{\uparrow}(s_2) \right\} = 0. \end{aligned}$$

Подіємо тепер на функцію $\chi^a(s_1, s_2)$ оператором квадрата повного спіну:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{S}}^2 \chi^a(s_1, s_2) &= (\hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{\mathbf{s}}_1 \hat{\mathbf{s}}_2) \chi^a(s_1, s_2) \\ &= \left(\frac{3}{4} \hbar^2 + \frac{3}{4} \hbar^2 + 2\hat{\mathbf{s}}_1 \hat{\mathbf{s}}_2 \right) \end{aligned}$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2) - \chi_{\downarrow}(s_1)\chi_{\uparrow}(s_2)].$$

Нам необхідно знайти

$$\hat{s}_1\hat{s}_2\chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2) = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \hat{\sigma}_1\chi_{\uparrow}(s_1)\hat{\sigma}_2\chi_{\downarrow}(s_2).$$

Для цього обчислимо

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}\chi_{\uparrow} &= \mathbf{i} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \mathbf{j} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &+ \mathbf{k} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{i} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \mathbf{j} \begin{pmatrix} 0 \\ i \end{pmatrix} + \mathbf{k} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

а також

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}\chi_{\downarrow} &= \mathbf{i} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \mathbf{j} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &+ \mathbf{k} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{i} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \mathbf{j} \begin{pmatrix} -i \\ 0 \end{pmatrix} + \mathbf{k} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Тепер легко показати, що

$$\hat{s}_1\hat{s}_2\chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2) = \frac{\hbar^2}{4} [2\chi_{\downarrow}(s_1)\chi_{\uparrow}(s_2) - \chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2)]$$

і аналогічно

$$\hat{s}_1\hat{s}_2\chi_{\downarrow}(s_1)\chi_{\uparrow}(s_2) = \frac{\hbar^2}{4} [2\chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2) - \chi_{\downarrow}(s_1)\chi_{\uparrow}(s_2)].$$

Збираючи отримані вирази разом, знаходимо

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{S}}^2 \chi^a(s_1, s_2) &= \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{3}{2} \chi_{\uparrow}(s_1) \chi_{\downarrow}(s_2) - \frac{3}{2} \chi_{\downarrow}(s_1) \chi_{\uparrow}(s_2) \right. \\ &+ \frac{1}{2} [2 \chi_{\downarrow}(s_1) \chi_{\uparrow}(s_2) - \chi_{\uparrow}(s_1) \chi_{\downarrow}(s_2)] \\ &\left. - \frac{1}{2} [2 \chi_{\uparrow}(s_1) \chi_{\downarrow}(s_2) - \chi_{\downarrow}(s_1) \chi_{\uparrow}(s_2)] \right\} = 0.\end{aligned}$$

Отже, ми отримали, що

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \chi^a(s_1, s_2) = 0,$$

$$\hat{S}^z \chi^a(s_1, s_2) = 0.$$

Це означає, що $\chi^a(s_1, s_2)$ є власною функцією оператора квадрата повного спіну і його проекції з власними значеннями, рівними нулеві. Таким чином, повний спін системи двох електронів, яку описує антисиметричний спінор $\chi^a(s_1, s_2)$, дорівнює нулеві. У цьому випадку говорять про систему двох електронів із протилежно напрямленими спінами. Ця хвильова функція є прикладом так званого сплутаного стану, коли окремі частинки не мають точного значення проекцій своїх спінів, але сумарний спін відомий і точно дорівнює нулеві.

Застосуємо для обчислення енергії системи теорію збурень, вибираючи в ролі оператора збурення енергію міжелектронної взаємодії:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + \dots,$$

де нульове наближення

$$\begin{aligned}E^{(0)} &= \langle \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \sum_{s_1} \sum_{s_2} \psi^+(x_1, x_2) [\hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2)] \psi(x_1, x_2) \\ &= 2 \int d\mathbf{r}_1 \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) \hat{H}_0(1) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) = 2 \langle H_0(1) \rangle = 2E_{1s} = 2 \left(-\frac{Ze^2}{2a} \right),\end{aligned}$$

а поправка

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \hat{V} \rangle = \int dx_1 \int dx_2 \psi^+(x_1, x_2) \frac{e^2}{r} \psi(x_1, x_2) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi_{1s}^2(\mathbf{r}_1) \varphi_{1s}^2(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \end{aligned}$$

Ми скористались тим, що спінова функція нормована:

$$\sum_{s_1} \sum_{s_2} \chi^+(s_1, s_2) \chi(s_1, s_2) = 1.$$

Розкладемо енергію кулонівської взаємодії між електронами в ряд Фур'є:

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \frac{4\pi e^2}{q^2}.$$

Тепер

$$E^{(1)} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2 V} |\rho_{1s}(q)|^2,$$

де коефіцієнт Фур'є електронної густини

$$\rho_{1s}(q) = \frac{1}{\pi a^3} \int d\mathbf{r} e^{-2r/a} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}.$$

Інтеграл у виразі для $\rho_{1s}(q)$ легко обчислити:

$$\begin{aligned} \rho_{1s}(q) &= \frac{1}{\pi a^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a} e^{iqr \cos \theta} dr \\ &= \frac{1}{\pi a^3} \int_0^\infty \frac{4\pi r}{q} e^{-2r/a} \sin qr dr = \frac{4}{qa^3} \operatorname{Im} \int_0^\infty r e^{iqr - 2r/a} dr \\ &= \frac{4}{qa^3} \operatorname{Im} \frac{1}{(iq - 2/a)^2} = \frac{q_0^4}{(q^2 + q_0^2)^2}, \end{aligned}$$

де $q_0 = 2/a$. Отже, після переходу від підсумовування за \mathbf{q} до інтегрування енергія

$$E^{(1)} = \frac{4\pi e^2}{V} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \frac{1}{q^2} |\rho_{1s}(q)|^2 = \frac{2^9 e^2}{\pi a^8} I,$$

де

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \frac{dq}{(q^2 + q_0^2)^4} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty \frac{dq}{(q^2 + \xi^2)^4} = -\frac{1}{12} \left(\frac{d}{d\xi} \right)^3 \int_{-\infty}^\infty \frac{dq}{q^2 + \xi} \\ &= -\frac{1}{12} \left(\frac{d}{d\xi} \right)^3 \frac{\pi}{\sqrt{\xi}} = \frac{5\pi a^7}{2^{12}}, \end{aligned}$$

тут уведено проміжне позначення $\xi = q_0^2$. Таким чином, поправка

$$E^{(1)} = \frac{5 e^2}{8 a}.$$

Повна енергія основного стану

$$E = -2 \frac{Z^2 e^2}{2a_B} + \frac{5 Z e^2}{8 a_B}.$$

Знайдемо енергію йонізації

$$J = E_{1s} - E,$$

яку вимірюють експериментально. В атомних одиницях

$$J^* = J \left/ \frac{e^2}{a_B} \right. = -\frac{Z^2}{2} - \left(-Z^2 + \frac{5}{8} Z \right) = \frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8} Z.$$

Таким чином, розраховане значення енергії йонізації

$$J^* = \frac{3}{4},$$

а експериментально виміряне значення

$$J_{\text{exp}}^* \simeq 0.9.$$

Абсолютне значення поправки $E^{(1)}$ не є малою величиною в порівнянні з нульовим наближенням енергії. Це означає, що від стандартної теорії збурень не можна очікувати кількісних результатів. Тому доцільно застосувати до нашої задачі варіаційний

принцип. У ролі одноелектронної функції візьмемо хвильову функцію основного стану з водневої задачі, але з деяким ефективним зарядом ядра Z^* :

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}, \quad a = \frac{a_B}{Z^*}.$$

Величину Z^* знайдемо з умови мінімуму енергії

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{H}_0(1) \rangle + \langle \hat{H}_0(2) \rangle + \langle \hat{V} \rangle.$$

Середнє значення

$$\langle H_0(1) \rangle = \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 \right\rangle - Z \left\langle \frac{e^2}{r} \right\rangle$$

розрахуємо, використовуючи результати Прикладу 1 до §41:

$$\langle \hat{H}_0(1) \rangle = \frac{\hbar^2}{2ma^2} - Z \frac{e^2}{a}.$$

Очевидно також, що $\langle \hat{H}_0(2) \rangle = \langle \hat{H}_0(1) \rangle$. Середнє значення енергії міжелектронної взаємодії ми щойно обчислили:

$$\langle \hat{V} \rangle = \frac{5 e^2}{8 a}.$$

Тепер повна енергія, як функція варіаційного параметра Z^* ,

$$E = E(Z^*) = 2 \left(\frac{\hbar^2}{2ma^2} - Z \frac{e^2}{a} \right) + \frac{5 e^2}{8 a} = \frac{e^2}{a_B} \left(Z^{*2} - 2ZZ^* + \frac{5}{8} Z^* \right).$$

З умови $dE(Z^*)/dZ^* = 0$ знаходимо ефективний заряд ядра

$$Z^* = Z - \frac{5}{16}.$$

Друга похідна $d^2E(Z^*)/dZ^{*2}$ є додатною, тому це значення Z^* приносить мінімум енергії.

Отже, ефективний заряд є меншим, ніж справжній. Це означає, що один електрон екранує заряд ядра для другого, зменшуючи його на $5/16$. Тепер повна енергія

$$E = -\frac{e^2}{a_B} Z^{*2}$$

або

$$E = -\frac{e^2}{a_B} \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 = -\frac{e^2 Z^2}{a_B} + \frac{e^2 5}{a_B 8} Z - \frac{e^2}{a_B} \left(\frac{5}{16} \right)^2.$$

Звідси видно, що варіаційний принцип понижує енергію на величину останнього доданка. У результаті розрахована енергія йонізації ліпше узгоджується з експериментальним значенням:

$$J^* = \frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8}Z + \left(\frac{5}{16} \right)^2 = \frac{3}{4} + \frac{25}{256} = 0.847656.$$

Перейдемо тепер до вивчення збуджених станів. Розглянемо найнижчий збуджений стан з електронною конфігурацією $1s2s$, коли один з електронів перебуває в $|1s\rangle$ -стані, а другий — у $|2s\rangle$ -стані. Координатні хвильові функції:

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a},$$

$$\varphi_{2s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \left(1 - \frac{r}{2a} \right) e^{-r/2a}.$$

Відповідні значення енергії:

$$E_{1s} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_B}, \quad E_{2s} = -\frac{Z^2 e^2}{8a_B}.$$

Тепер ми маємо змогу утворити як симетричну, так і антисиметричну координатну частину хвильової функції системи:

$$\varphi^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)],$$

$$\varphi^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)].$$

У першому випадку

$$\psi(x_1, x_2) = \chi^a(s_1, s_2)\varphi^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

причому антисиметрична спінова функція

$$\chi^a(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(s_1)\chi_{\downarrow}(s_2) - \chi_{\uparrow}(s_2)\chi_{\downarrow}(s_1)]$$

описує стан із нульовим спіном. Ця функція зображає так званий сплутаний стан системи двох частинок.

У другому випадку хвильова функція системи

$$\psi(x_1, x_2) = \chi^s(s_1, s_2)\varphi^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

де симетричну спінову функцію можна утворити трьома способами:

$$\chi_1^s(s_1, s_2) = \chi_\uparrow(s_1)\chi_\uparrow(s_2),$$

$$\chi_2^s(s_1, s_2) = \chi_\downarrow(s_1)\chi_\downarrow(s_2),$$

$$\chi_3^s(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_\uparrow(s_1)\chi_\downarrow(s_2) + \chi_\uparrow(s_2)\chi_\downarrow(s_1)].$$

Остання функція описує сплутаний стан системи двох частинок, на відміну від перших двох функцій, квадрат модуля яких факторизується. Подіємо на ці функції оператором \hat{S}^z . Прості, аналогічні до попередніх обчислення дають:

$$\hat{S}^z \chi_1^s(s_1, s_2) = \hbar \chi_1^s(s_1, s_2),$$

$$\hat{S}^z \chi_2^s(s_1, s_2) = -\hbar \chi_2^s(s_1, s_2),$$

$$\hat{S}^z \chi_3^s(s_1, s_2) = 0.$$

Знайдемо результат дії квадрата оператора спіну на функції $\chi_k^s(s_1, s_2)$, $k = 1, 2, 3$:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \chi_1^s(s_1, s_2) &= \left(\frac{3}{2} \hbar^2 + 2\hat{s}_1\hat{s}_2 \right) \chi_1^s(s_1, s_2) \\ &= \frac{3}{2} \hbar^2 \chi_\uparrow(s_1)\chi_\uparrow(s_2) + 2\hat{s}_1\chi_\uparrow(s_1)\hat{s}_2\chi_\uparrow(s_2) \\ &= \frac{3}{2} \hbar^2 \chi_\uparrow(s_1)\chi_\uparrow(s_2) + \frac{\hbar^2}{2} \chi_\uparrow(s_1)\chi_\uparrow(s_2) = 2\hbar^2 \chi_\uparrow(s_1)\chi_\uparrow(s_2). \end{aligned}$$

Звідси маємо, що власне значення квадрата оператора спіну дорівнює $\hbar^2 s(s+1)$, $s = 1$. Отже, хвильова функція $\chi_1^s(s_1, s_2)$ описує стан системи, спіні якої дорівнює одиниці. Цей самий результат

отримуємо і для функцій $\chi_2^s(s_1, s_2)$ та $\chi_3^s(s_1, s_2)$. Число спінових функцій дорівнює $2s + 1 = 3$ — маємо триплетний стан. Коли спін $s = 0$, маємо синглетний стан: $2s + 1 = 1$.

Переходимо до обчислення енергії з цими функціями нульового наближення. Для цього розрахуємо середнє значення гамільтоніана. Ми опускаємо деталі цих простих перетворень, оскільки вони подібні до тих, які ми мали для основного стану. Отже,

$$E = \langle H \rangle = \langle H_0(1) \rangle + \langle H_0(2) \rangle + \langle \hat{V} \rangle = E_{1s} + E_{2s} + K \pm A,$$

де верхній знак “+” стосується синглетного стану, а нижній знак “-” — триплетного. Тут

$$K = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 |\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

є так званим кулонівським інтегралом, який має простий зміст енергії електростатичної взаємодії двох просторово розподілених електронних хмар із густинами зарядів $\rho_{1s}(\mathbf{r}) = e|\varphi_{1s}(\mathbf{r})|^2$ та $\rho_{2s}(\mathbf{r}) = e|\varphi_{2s}(\mathbf{r})|^2$:

$$K = \int \int \frac{\rho_{1s}(\mathbf{r})\rho_{2s}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Величину

$$A = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi_{1s}^*(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)$$

називають обмінним інтегралом. Вона описує згадану вище обмінну взаємодію, яка не має класичного аналога і є наслідком тожності частинок. Обмінний інтеграл є додатною величиною. Це легко показати, якщо скористатись розкладом у ряд Фур'є енергії міжелектронної взаємодії \hat{V} , як це було зроблено при обчисленні поправки $E^{(1)}$, для основного стану і записати обмінний інтеграл у вигляді

$$A = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2 V} |f_{\mathbf{q}}|^2,$$

де величину

$$f_{\mathbf{q}} = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \varphi_{1s}(\mathbf{r})\varphi_{2s}(\mathbf{r})$$

ми, очевидно, вже не можемо трактувати як коефіцієнт Фур'є електронної густини, оскільки під інтегралом маємо добуток хвильових функцій різних станів. Звідси очевидно, що $A > 0$. Тому рівень енергії синглетного стану

$$E_{\uparrow\downarrow} = E_{1s} + E_{2s} + K + A$$

лежить вище, ніж рівень триплетного стану

$$E_{\uparrow\uparrow} = E_{1s} + E_{2s} + K - A.$$

Числове значення кулонівського та обмінного інтегралів можна знайти за допомогою методу, яким вище обчислювали поправку $E^{(1)}$ для основного стану (див. Приклад до цього параграфа):

$$K = \frac{17}{81} \frac{e^2}{a_B}, \quad A = \frac{1}{9} \left(\frac{4}{9}\right)^2 \frac{e^2}{a_B}.$$

Ми розглянули найнижчі збуджені стани. Можна було б розглянути стани $|1s\rangle$ та $|2p\rangle$ або будь-які інші. Важливим є те, що система енергетичних рівнів гелію розбивається на два класи: синглетні та триплетні, відповідно до симетрії спінових функцій (див. рис. 65). Без урахування спін-орбітальної взаємодії переходи між цими станами є забороненими, оскільки, внаслідок ортогональності спінових функцій триплетних та синглетних станів, матричні елементи переходів між ними дорівнюють нулеві. Наприклад,

$$\sum_{s_1} \sum_{s_2} \chi_1^{s_+}(s_1, s_2) \chi^a(s_1, s_2) = 0.$$

Те ж саме отримаємо і для $\chi_2^s(s_1, s_2)$ та $\chi_3^s(s_1, s_2)$. Тому якщо “закинути”, наприклад, електронним ударом атом гелію в найнижчий триплетний стан, то він не перейде в основний (синглетний) стан із випромінюванням фотона. Такі переходи стають можливими лише з урахуванням спін-орбітальної взаємодії. Їхня ймовірність дуже мала, і тому атом у цьому стані має великий час життя, до кількох місяців. Таким чином, ми маємо ніби два сорти атомів гелію. Якщо спіни електронів в атомі є антипаралельними (синглетний стан), то його називають парегелієм. Атом у триплетному стані називають ортогелієм. Отже, найнижчий збуджений стан гелію є основним станом ортогелію.

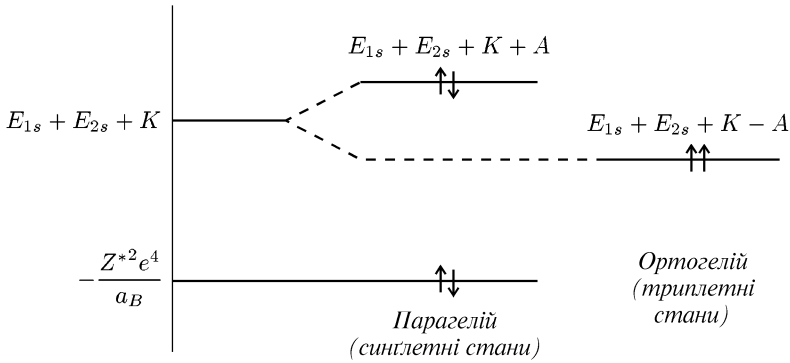


Рис. 65. Енергетичні рівні атома гелію.

Приклад. Обмінний та кулонівський інтеграли. Обчислимо спочатку наведений у тексті обмінний інтеграл A . Для цього рахуємо функцію f_q , підставляючи явні вирази функцій φ_{1s} та φ_{2s} , узятих з §41, та інтегруючи за кутовими змінними:

$$\begin{aligned}
 f_q &= \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) \varphi_{2s}(\mathbf{r}) \\
 &= \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty r \sin(qr) \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B} \frac{1}{\sqrt{8\pi a_B^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) e^{-r/2a_B} dr \\
 &= \frac{\sqrt{2}}{a_B^3 q} \operatorname{Im} \int_0^\infty e^{iqr} e^{-3r/2a_B} r \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) dr \\
 &= \frac{\sqrt{2}}{a_B^3 q} \operatorname{Im} \left(\frac{d}{d\alpha} - \frac{1}{2a_B} \frac{d^2}{d\alpha^2} \right) \int_0^\infty e^{-\alpha r} dr \\
 &= \frac{\sqrt{2}}{a_B^3 q} \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{a_B \alpha^3} \right),
 \end{aligned}$$

де $\alpha = 3/2a_B - iq$. Виділяючи уявну частину, знаходимо

$$f_q = 4\sqrt{2} \left(\frac{2}{3}\right)^4 \frac{(2qa_B/3)^2}{[1 + (2qa_B/3)^2]^3}.$$

Тепер

$$A = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2 V} |f_{\mathbf{q}}|^2 \underset{V \rightarrow \infty}{=} \frac{2e^2}{\pi} \int_0^{\infty} f_q^2 dq$$

$$= \frac{e^2}{a_B} \frac{64}{\pi} \left(\frac{2}{3}\right)^7 \int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{(1+x^2)^6},$$

ми перейшли від підсумовування за \mathbf{q} до інтегрування, проінтегрували за кутами і ввели знерозмірену змінну $x = 2qa_B/3$. Цей табличний інтеграл обчислюємо елементарно: він дорівнює $3\pi/2^9$. Остаточо,

$$A = \frac{e^2}{a_B} 2 \left(\frac{2}{9}\right)^3 = \frac{e^2}{a_B} \times 0.021948.$$

Кулонівський інтеграл K записуємо аналогічно до обмінного інтеграла так:

$$K = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2 V} \rho_{1s}(\mathbf{q}) \rho_{2s}(\mathbf{q}),$$

де коефіцієнт Фур'є електронної густини в $1s$ -стані $\rho_{1s}(\mathbf{q})$ ми обчислили при дослідженні основного стану атома гелію, а відповідний коефіцієнт для $2s$ -стану

$$\rho_{2s}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \varphi_{2s}^2(\mathbf{r})$$

потрібно розрахувати. Отже,

$$\rho_{2s}(q) = \frac{4\pi}{q} \int_0^{\infty} r \sin(qr) \frac{1}{8\pi a_B^3} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right)^2 e^{-r/a_B} dr$$

$$= \frac{1}{2qa_B^3} \operatorname{Im} \left(-\frac{d}{d\beta}\right) \left(1 + \frac{1}{2a_B} \frac{d}{d\beta}\right)^2 \int_0^{\infty} e^{-\beta r + iqr} dr$$

$$= \frac{1}{2a_B^3} \left(-\frac{d}{d\beta}\right) \left(1 + \frac{1}{2a_B} \frac{d}{d\beta}\right)^2 \frac{1}{\beta^2 + q^2},$$

тут $\beta = 1/a_B$. Тепер, підставляючи в K величини $\rho_{1s}(q)$ та $\rho_{2s}(q)$, маємо:

$$K = \frac{2e^2}{\pi} \int_0^{\infty} \rho_{1s}(q) \rho_{2s}(q) dq$$

$$= \frac{e^2}{\pi} \frac{q_0^4}{a_B^3} \left(-\frac{d}{d\beta}\right) \left(1 + \frac{1}{2a_B} \frac{d}{d\beta}\right)^2 \left(-\frac{d}{d\xi}\right) I,$$

де інтеграл

$$I = \int_0^{\infty} \frac{dq}{(q^2 + \xi)(q^2 + \beta^2)} = \frac{1}{\beta^2 - \xi} \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{q^2 + \xi} - \frac{1}{q^2 + \beta^2} \right) dq$$

$$= \frac{\pi}{2} \frac{1}{\beta^2 - \xi} \left(\frac{1}{\sqrt{\xi}} - \frac{1}{\xi} \right), \quad \xi = q_0^2.$$

Далі елементарне обчислення похідних дає

$$K = \frac{17}{81} \frac{e^2}{a_B} = \frac{e^2}{a_B} \times 0.2098765.$$

Відступ 1. Чому величина A має назву обмінного інтеграла?

Припустимо, що електрони в атомі гелію не взаємодіють між собою і в деякий початковий момент часу $t = 0$ перший електрон перебуває в стані $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)$, а другий — у стані $\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)$. Отже, початковий стан системи двох електронів $|1\rangle = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)$, а її повна енергія дорівнює $E_{1s} + E_{2s}$. Увімкнено тепер збурення — міжелектронну взаємодію $\hat{V} = e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Не беручи до уваги всіх інших станів, знайдемо ймовірність переходу системи в стан $|2\rangle = \varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)$ з тією ж енергією. Отже, тепер перший електрон перебуває в стані $\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)$, а другий — у стані $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)$. Тобто ми шукаємо ймовірність того, що електрони обмінюються станами. Із загальної формули з §55 для амплітуди ймовірності $C_1 = C_1(t)$, $C_2 = C_2(t)$ перебування системи в станах $|1\rangle$ та $|2\rangle$ маємо систему двох рівнянь

$$i\hbar\dot{C}_1 = \tilde{V}_{11}C_1 + \tilde{V}_{12}C_2,$$

$$i\hbar\dot{C}_2 = \tilde{V}_{21}C_1 + \tilde{V}_{22}C_2.$$

Тут матричні елементи оператора збурення \hat{V} у представленні взаємодії не залежать від часу, оскільки енергії станів $|1\rangle$ та $|2\rangle$ збігаються і частота переходу $\omega_{12} = 0$:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{11} &= V_{11} = \langle 1|\hat{V}|1\rangle \\ &= \iint \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = K, \\ \tilde{V}_{22} &= V_{22} = V_{11} = K, \\ \tilde{V}_{12} &= V_{12} = \langle 1|\hat{V}|2\rangle \\ &= \iint \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = A, \\ \tilde{V}_{21} &= V_{21} = V_{12} = A. \end{aligned}$$

Розв'язок цієї системи рівнянь з урахуванням умови нормування $|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1$, при початкових умовах $t = 0$, $C_1 = 1$, $C_2 = 0$, отримується просто і має вигляд:

$$C_1 = e^{-\frac{i}{\hbar}Kt} \cos \Omega t, \quad C_2 = -ie^{-\frac{i}{\hbar}Kt} \sin \Omega t, \quad \Omega = A/\hbar.$$

Ймовірності перебування електронів у станах $|1\rangle$, $|2\rangle$ є такими:

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

Ми отримуємо, що ймовірності перебування системи в станах $|1\rangle$ та $|2\rangle$ є осцилюючими функціями з частотою, яка визначається обмінним інтегралом A . Система, що в початковий момент часу є в стані $|1\rangle$, через час $T = \pi/2\Omega$ переходить у стан $|2\rangle$. Тобто електрони обмінюються станами з частотою A/\hbar . Звідси й назва величини A : обмінний інтеграл. Насправді проведений аналіз не можна сприймати серйозно. Оскільки електрони є тотожними частинками і їх не можна розрізнити, то вони обидва перебувають в суперпозиційному стані в будь-який момент часу. Це була лише наша чергова спроба зрозуміти принцип суперпозиції, що, як ми знаємо, приводить до парадоксів типу “шредингерівського кота”. Із цими рівняннями ми вже зустрічались, коли обговорювали явище биття (§3, Приклад 7) — одну з ілюстрацій принципу суперпозиції. Цікаво тепер повернутись до цього прикладу.

Відступ 2. Проблема двох культур і квантова механіка.

Чарльз Сноу, знаний англійський письменник і фізик, у 50-х роках минулого століття ввів термін “дві культури”, розуміючи під цим культуру людей, які — як вони самі про себе кажуть — займаються творчістю, тобто їхня діяльність пов'язана з образним мисленням, і культуру, яку представляють люди, що творять точні та природничі науки. Отже, на одному полюсі — художня інтелігенція, на другому — вчені. Можна навести приклади людей, які високо обдаровані в обох напрямках. Саме про них будемо вести розмову. Особа, обдарована в цих двох напрямках, маючи природну можливість перебувати у станах “творчому” та “логічному”, в результаті “перестрибувань” між ними може досягти успіху, а може опинитись у стані фрустрації.

Не будемо обговорювати, як на рівні фізіології відбувається формування цих здібностей людини, які, мабуть, зумовлені й окремими генами, і їх сукупністю. Можливо, певні інтелектуальні та творчі механізми спадкові, хоча їх реалізація залежить від багатьох чинників як до, так і після народження, у тому числі й від факторів соціальних. Наважимося запропонувати один із можливих механізмів, який регулює взаємодію евристично-логічного та інтуїтивно-образного мислення і який ґрунтується на квантовомеханічних принципах, і зокрема, на парадоксі живомертвого кота Шредингера. Натяком на те, що механізми нашого мислення мають квантовомеханічну природу, є той факт, що сітківка нашого ока, яка є складовою частиною мозку, здатна реєструвати декілька квантів світла — фотонів. Тобто чутливість нашого ока несподівано велика. Його фізіологічний поріг — це один фотон: щоб збудити рецептор, достатньо одного фотона. Однак для того, щоб мозок сприйняв “повідомлення”, потрібно $5 \div 8$ фотонів. Отже, поріг сприйняття дорівнює декільком фотонам, хоча, мабуть, є й підпорогове сприйняття. Таким чином,

збуджують наш мозок поодинокі кванти світла, а значить, він працює власне як мозок уже на атомарному рівні, де закони квантової механіки, квантовомеханічний механізм явищ діють повною силою, хоча час перебування нейрона в когерентному стані є значно меншим, ніж час передачі збудження між нейронами. Отже, можна очікувати, що мозок як макроскопічне утворення може використовувати й закони квантової механіки для свого функціонування, тобто багатоканальний інтерференційний квантовомеханічний принцип “і-і”, а не лише класичну логіку — “або-або”. Якщо Читач уважає, що цієї аргументації замало або вона є для нього неприйнятною, то автор згідний і на те, що це лише одне з можливих моделювань на мікроскопічному рівні того, що творить спостережуване явище “двокультурності”.

Запропонуємо тепер кілька тверджень. Полікультурність формується різними способами мислення, яке можна розкласти на дві складові: інтуїтивно-творче, або образне мислення, та евристично-логічне мислення. Далі для опису інтелектуально-творчої діяльності використаємо поняття амплітуди стану. Отже, ми вважаємо, що є лише два базисні стани, назвімо їх “стан образного мислення” і “стан логічного мислення”. Кожен із цих станів описується своєю амплітудою, а полікультурність можна зобразити накладанням у різних пропорціях лише цих двох складових. Тобто постулюємо, що простір інтелектуально-творчої діяльності є двовимірним: один вимір — це “образне мислення”, другий — “логічне мислення”. Нехай ψ_1 — амплітуда стану “образного мислення”; ψ_2 — амплітуда стану “логічного мислення”; базис ψ_1, ψ_2 є повним. Амплітуду будь-якого стану визначаємо згідно з квантовомеханічним принципом суперпозиції $\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$. Між станами ψ_1 та ψ_2 , що описують дві культури, можливі переходи, які характеризуються обмінною енергією A , ψ залежить від часу t й “узагальнених координат” q . Залежність від часу амплітуди ψ визначають коефіцієнти $C_1 = \cos \Omega t$, $C_2 = -i \sin \Omega t$ (див. попередній відступ до цього параграфа), де частота “обміну” між базисними станами $\Omega = A/\hbar$ є характерним параметром системи; часовозалежний несуттєвий для нас фазовий множник усуваємо простою заміною початку відліку на шкалі енергії.

Обчислимо інтегральний доробок від інтелектуально-творчої потужності людини, тобто те, що людина створює впродовж творчого життя. Нехай творча потужність описується оператором $\hat{K} = \hat{K}(q, t)$ так, що її спостережуване значення в момент часу t , тобто квантовомеханічне середнє цього оператора, за означенням, дорівнює $\langle \hat{K} \rangle$. За час T творчого життя сукупний доробок дорівнює інтегралові від середньої потужності:

$$Q = \int_0^T \langle \hat{K} \rangle dt.$$

Початок $t = 0$, тобто коли починається творча діяльність, залежить від так званого коефіцієнта інтелектуальності; кінець творчого життя $t = T$, коли людина вичерпує себе, залежить від багатьох факторів, у тому числі й зовсім випадкових.

З метою спрощення записів, не втрачаючи загальності остаточних висновків, сепарабельізуємо в операторі \hat{K} залежність від часу t і координат q : $\hat{K}(q, t) = \hat{Q}(q)p(t)$, причому для зручності функцію $p(t)$ нормуємо так, щоб інтеграл від неї за час T дорівнював одиниці. Тепер

$$Q = \frac{Q_{11} + Q_{22}}{2} + \frac{Q_{11} - Q_{22}}{2} p'_{2\Omega} + |Q_{12}| p''_{2\Omega} \sin \delta,$$

тут уведено дійсну p'_ω й уявну p''_ω частини коефіцієнта Фур'є функції $p(t)$ на частоті $\omega = 2\Omega$, а Q_{ij} — матричні елементи оператора \hat{Q} , розраховані на станах ψ_1, ψ_2 . За своїм змістом оператор \hat{K} є самоспряженим і додатно визначеним, тому $Q_{11} > 0, Q_{22} > 0$, а недіагональний елемент записуємо як комплексну величину через його модуль і фазу $\delta, Q_{12} = |Q_{12}|e^{i\delta}$, причому оскільки $Q_{21} = Q_{12}^*$, то $Q_{21} = |Q_{12}|e^{-i\delta}$.

Нашою метою є не порівняння інтелектуальних потужностей різних людей, а з'ясування обставин, за яких людина може максимально реалізувати свої здібності стосовно до своїх же потенційних можливостей. Тому природно за одиницю виміру величини Q взяти півсуму $(Q_{11} + Q_{22})/2$, яку будемо називати класичним значенням доробку. Отже, нас цікавитиме знерозмірений повний доробок Q^* . Оскільки ми розглядаємо особистість, однаково обдаровану талантами, тобто коли $Q_{11} = Q_{22}$, то

$$Q^* = 1 + \frac{|Q_{12}|}{Q_{11}} p''_{2\Omega} \sin \delta.$$

Максимально можливе “виснаження” творчої людини дорівнює півсумі того, що походить від кожного з двох базисних станів, плюс інтерференційний перехресний доданок. Перехресний доданок, появу якого заперечує класична логіка (який і породжує парадокс живомертвого kota Шредингера), залежить від двох параметрів: частоти перестрибувань з одного роду діяльності на інший Ω і фази δ .

Перехресний ефект може збільшувати і зменшувати реалізацію потенційних можливостей людини залежно від цих параметрів. Для максимального вивільнення свого таланту потрібно, по-перше, згармонізувати частоту переходів Ω з протяжністю творчого життя так, щоб величина $p''_{2\Omega}$ набула максимального додатного значення. По-друге, треба підібрати фазу δ , щоб вона дорівнювала $\pi/2$, а $\sin \delta = 1$. Тоді внесок “двокультурності” в інтегральний творчий доробок буде не лише максимальним, а й матиме позитивний знак. Якщо фаза δ дорівнює нулеві або частота перестрибувань велика ($\Omega \rightarrow \infty, p''_{2\Omega} \rightarrow 0$), то обдарована, талановита людина не розкриває до кінця своїх здібностей і є “звичайною” людиною, реалізуючи класичне значення $Q^* = 1$. Якщо ж при $p''_{2\Omega} > 0$ фаза δ дорівнює $3\pi/2$, то маємо протилежний знак від “двокультурності”, і тоді це не просто загублений талант. Маємо трагедію, оскільки обдарована особистість не створила навіть і того, що створює ординарна людина. Здатність людини “підпасовувати” параметри δ та Ω до їхніх екстремальних значень пояснює таке поняття, як незагублений різнобічний талант.

Видається, що кожен із нас має в собі свою проблему “двох культур”. Мистець чи вчений часто творить, не усвідомлюючи до кінця, що цей перетин культур проходить крізь нього. Запропонований квантовомеханічний механізм творчості дає парадоксальне переплетіння образного й логічного мислення, яке генерує щось зовсім нове, що не зводиться ні до чого, не розкладається на складові, а є інтерференційним ефектом. Внесок “двокультурності” в інтегральний творчий доробок, тобто інтерференційний перехресний ефект, залежно від конкретної моделі може незначно змінюватись, однак саме він відрізняє людей потенційно талановитих від тих, хто актуалізує свій талант.

Нарешті зауважимо, що безвідносно до нашої квантовомеханічної моделі ці висновки можуть стосуватись не лише окремих осіб, які перебувають у двостановості, але й спільноти людей, яка силою історичних обставин змушена жити й діяти в умовах перетину кількох культур.

§ 83. Від’ємний йон водню H^-

Від’ємний йон водню є особливим випадком гелієподібних йонів при заряді ядра $Z = 1$. Йон H^- має лише основний стан з енергією дисоціації приблизно 0.75 eV , збуджені стани відсутні. Виявилось, що саме H^- робить непрозорою атмосферу Сонця. Іншими словами, головний внесок у коефіцієнт поглинання світла в неперервному спектрі дає від’ємний йон водню. Енергії йонізації 0.75 eV відповідає температура 8700° K , яка є дещо вищою від температури атмосфери Сонця. Атмосфера Сонця складається переважно з нейтрального водню, атомів та йонів інших елементів є значно менше. Електрони, що вивільняються при йонізації атомів металів, захоплюються воднем, і утворюються йони H^- , які в свою чергу, внаслідок фотоэффекту, поглинають фотони і йонізуються. Цей процес, в основному, і визначає коефіцієнт неперервного поглинання атмосфери Сонця⁶.

⁶ Атмосфера Землі є непрозорою для ультрафіолетових променів із довжиною хвилі $\lambda < 2900 \text{ \AA}$. Причиною цього є наявність в атмосфері молекул озону O_3 , коефіцієнт поглинання якого має максимум при $\lambda \simeq 2500 \text{ \AA}$. Виявляється, що саме в цій ділянці довжин хвиль спостерігається сильне поглинання органічними сполуками (нуклеїнові кислоти, ароматичні амінокислоти, пептидні зв’язки) електромагнітного випромінювання з максимумом при $\lambda \simeq 2950 \text{ \AA}$, яке призводить до руйнування клітин. Таким чином, хоча висота стовпа озону, приведеного до нормальних умов, становить усього $\sim 0.3 \text{ см}$, він відіграє виняткову роль у захисті Землі від згубної дії надлишкової ультрафіолетової радіації.

Запишемо вираз для енергії основного стану двоелектронної системи, який ми отримали для атома гелію:

$$E / \frac{e^2}{a_B} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z.$$

Енергія йонізації $J = E_{1s} - E$ при $Z = 1$:

$$J / \frac{e^2}{a_B} = \frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8}Z = -\frac{1}{8} = -0.125.$$

Отже, енергія йонізації є від'ємною, що означає відсутність зв'язаного стану. Якщо використати результати варіаційного підходу для $Z = 1$, то

$$\begin{aligned} J / \frac{e^2}{a_B} &= Z^2 - \frac{Z^2}{2} = \left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 - \frac{Z^2}{2} \\ &= \frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256} = -\frac{7}{256} \simeq -0.0273437. \end{aligned}$$

Як бачимо, ситуація поліпшується, але зв'язаного стану цей підхід також не дає.

Подальшого поліпшення результату можна очікувати, якщо взяти складнішу пробну функцію у варіаційному підході. Будемо вважати, що один з електронів рухається в полі ядра з ефективним зарядом Z_1 .

Другий електрон, унаслідок екранування першим електроном, "відчуває" заряд ядра рівним Z_2 . Отже, одноелектронні пробні хвильові функції є такими:

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_1^3}} e^{-r/a_1}, \quad a_1 = a_B/Z_1,$$

$$\varphi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_2^3}} e^{-r/a_2}, \quad a_2 = a_B/Z_2.$$

Величини Z_1, Z_2 є варіаційними параметрами. Утворимо симетризовану двоелектронну просторову функцію

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C[\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)].$$

Функції $\varphi_1(\mathbf{r})$, $\varphi_2(\mathbf{r})$ є нормованими, але не взаємно ортогональними:

$$S = \int \varphi_1(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \left(\frac{2\sqrt{Z_1 Z_2}}{Z_1 + Z_2} \right)^3.$$

Тому постійна C , що забезпечує нормованість функції φ , має такий вигляд:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}.$$

Підрахуємо з функцією $\varphi = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ середнє значення повної енергії системи:

$$E = \int \varphi \left(\hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \varphi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

де гамільтоніани першого і другого електрона відповідно дорівнюють:

$$\hat{H}_0(1) = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1},$$

$$\hat{H}_0(2) = \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2}.$$

Підстановка явного вигляду функції φ дає

$$E = \frac{H_{11} + H_{22} + K \pm (SH_{12} + SH_{21} + A)}{1 \pm S^2},$$

де

$$H_{11} = \int \varphi_1(\mathbf{r}_1)\hat{H}_0(1)\varphi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1,$$

$$H_{22} = \int \varphi_2(\mathbf{r}_2)\hat{H}_0(2)\varphi_2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2,$$

$$H_{12} = \int \varphi_1(\mathbf{r}_1)\hat{H}_0(1)\varphi_2(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1,$$

$$H_{21} = \int \varphi_2(\mathbf{r}_1)\hat{H}_0(1)\varphi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1,$$

$$K = \int \int \varphi_1^2(\mathbf{r}_1) \varphi_2^2(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

$$A = \int \int \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_1) \varphi_1(\mathbf{r}_2) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Усі ці величини розраховуємо тими ж методами, що й у попередньому параграфі. Ми опустимо деталі цих нескладних розрахунків і наведемо результати:

$$H_{11} = \frac{e^2}{a_B} \left(\frac{Z_1^2}{2} - Z Z_1 \right),$$

$$H_{22} = \frac{e^2}{a_B} \left(\frac{Z_2^2}{2} - Z Z_2 \right),$$

$$H_{12} = H_{21} = \frac{e^2}{2a_B} S [Z_1 Z_2 - Z(Z_1 + Z_2)].$$

Кулонівський інтеграл

$$K = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{V q^2} \rho_1(\mathbf{q}) \rho_2(-\mathbf{q}),$$

де

$$\rho_1(\mathbf{q}) = \int \varphi_1^2(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{q_1^4}{(q^2 + q_1^2)^2},$$

$$q_1 = 2/a_1,$$

$$\rho_2(\mathbf{q}) = \int \varphi_2^2(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{q_2^4}{(q^2 + q_2^2)^2},$$

$$q_2 = 2/a_2.$$

Перехід від підсумовування за \mathbf{q} до інтегрування й обчислення отриманого інтеграла приводять до такого виразу:

$$K = \frac{e^2}{a_B} \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \left[1 + \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2} \right].$$

Аналогічно обмінний інтеграл

$$A = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{Vq^2} |\rho(\mathbf{q})|^2,$$

де

$$\rho(\mathbf{q}) = \int \varphi_1(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = S \frac{q_0^4}{(q^2 + q_0^2)^2},$$

$$q_0 = \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right).$$

Після обчислень маємо:

$$A = \frac{5}{16}(Z_1 + Z_2)S^2 \frac{e^2}{a_B}.$$

Якщо $Z_1 = Z_2$, то $K = A = 5e^2 Z_1 / 8a_B$ — результат попереднього параграфа.

Тепер для енергії отримуємо

$$E / \frac{e^2}{a_B} = \frac{1}{1 \pm S^2} \left\{ \frac{Z_1^2}{2} - Z Z_1 + \frac{Z_2^2}{2} - Z Z_2 + \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2} \right. \\ \left. \times \left[1 + \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2} \right] \pm S^2 \left[Z_1 Z_2 - Z(Z_1 + Z_2) + \frac{5}{16}(Z_1 + Z_2) \right] \right\}.$$

Неважко зауважити, що вираз у фігурних дужках, перед яким стоїть знак “ \pm ”, для фізичних значень Z_1 і Z_2 є від’ємним. Тому нижчі значення енергії отримуються, якщо брати верхній знак “+”. Тобто хвильова функція φ є симетричною й безвузловою, як і повинно бути для основного стану.

Якщо знайдений вираз для енергії застосувати до атома гелію $Z = 2$, то мінімум енергії $E = -2.84766e^2/a_B$ одержуємо при $Z_1 = Z_2 = 2 - 5/16 = 1.6875$. Тобто ми отримуємо результати попереднього параграфа.

Для від’ємного йона водню, коли $Z = 1$, чисельний розрахунок показує, що енергія E як функція параметрів Z_1, Z_2 досягає

мінімального значення при $Z_1 = 1.039230$, $Z_2 = 0.283221$ (або навпаки) і дорівнює

$$E / \frac{e^2}{a_B} = -0.513303.$$

Енергія йонізації

$$J / \frac{e^2}{a_B} = 0.013303,$$

або

$$J \simeq 0.36 \text{ eV}.$$

Отже, двопараметрична хвильова функція φ дає зв'язаний стан, хоча точність отриманого значення енергії зв'язку є недостатньою. Цікаво, що один із ефективних зарядів Z_1 фактично не відрізняється від заряду ядра $Z = 1$, а другий — Z_2 є значно меншим від одиниці. Саме цей другий ефективний заряд і визначає розміри від'ємного йона водню H^- :

$$a_2 = \frac{a_B}{Z_2} = 1.8678 \text{ \AA}.$$

Такий великий діаметр $\sim 3.7 \text{ \AA}$ “орбіти” електрона в H^- дає змогу пояснити крихкість “наводненого” металу. Справді, утворення атомами водню та вільними електронами металу комплексів H^- призводить, унаслідок їхніх великих розмірів, до значних локальних механічних напружень, що зменшує міцність матеріалів.

§ 84. Метод Гартрі–Фока

Метод розв'язку рівняння Шредингера для атома гелію, який ми розглянули в попередньому параграфі, ґрунтувався на теорії збурень. Варіаційний принцип, як ми бачили, дає значно ліпші результати, ніж звичайна теорія збурень. При цьому виявилось, що електрони в основному стані рухаються в полі ядра з ефективним зарядом $Z^* = Z - 5/16$. Інакше кажучи, для обраного електрона заряд ядра екранується іншим електроном, у результаті кожен із них рухається в деякому ефективному полі. Екранування залежить від стану електрона, а стан електрона в свою чергу — від

ефективного заряду (самоузгоджене поле). При розгляді атома з більшим числом електронів, ніж два, маємо аналогічну ситуацію. Можна вважати, що кожний з електронів рухається в ефективно-му полі, яке створене всіма частинками системи. Стан цього поля, тобто значення його силових характеристик, залежить від того стану, у якому перебувають електрони. Отже, ми маємо справу із самоузгодженим полем, що формується електронами, стани яких своєю чергою залежать від цього поля. Такий підхід самоузгодженого поля до вивчення багаточастинкових систем запропонували англійський фізик-теоретик Д. Р. Гартрі (1897–1958) та російський фізик-теоретик В. А. Фок (1898–1974).

Маючи на увазі застосування варіаційного принципу, зобразимо пробну хвильову функцію системи N тотожних частинок у вигляді відповідним чином симетризованого добутку одночастинкових функцій $\psi_f(x)$:

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{f_2}(x_1) & \psi_{f_2}(x_2) & \dots & \psi_{f_2}(x_N) \\ \psi_{f_2}(x_1) & \psi_{f_2}(x_2) & \dots & \psi_{f_2}(x_N) \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \psi_{f_N}(x_1) & \psi_{f_N}(x_2) & \dots & \psi_{f_N}(x_N) \end{vmatrix}_{\pm}.$$

Знак “+” береться для багатобозонної системи, а знак “-” — для багатоферміонної. Ми не будемо враховувати можливості бозеконденсації і вважатимемо, що всі індекси одночастинкових станів різні. Одночастинкові функції є невідомими, і їх необхідно знайти з умови мінімуму енергії.

Перш ніж переходити до обчислень, зауважимо, що зображення хвильової функції системи у вигляді симетризованого добутку одночастинкових функцій є нашим припущенням. Зрозуміло, що точна функція повинна мати складніший вигляд і брати до уваги так звані міжчастинкові кореляції. Наприклад, виписану вище функцію можна домножити на фактор, який зображається добутком двочастинкових функцій $\varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$, що описують кореляцію пари частинок із номерами i та j . Так само враховуються три-, чотири-, ..., N -частинкові кореляції. Нашим завданням є демонстрація суті самого методу Гартрі–Фока, тому ефектів міжчас-

тинкових кореляцій урахувати не будемо. Крім цього, накладемо на одночастинкові функції умови ортонормованості. Це також спростить наші викладки. Нарешті, з тих самих міркувань ми розглянемо випадок двочастинкової системи, покладаючи $N = 2$.

Отже, нехай гамільтоніан системи

$$\hat{H} = \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) + \hat{V},$$

де $\hat{H}_0(1)$, $\hat{H}_0(2)$ — оператори Гамільтона першої та другої частинок, а оператор $\hat{V} = V(1, 2)$ описує взаємодію між ними. Індексами 1, 2 скорочено позначені просторові координати частинок і спінові змінні: x_1 , x_2 .

Хвильова функція системи має вигляд

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{f_1}(x_1) \psi_{f_2}(x_2) \pm \psi_{f_1}(x_2) \psi_{f_2}(x_1) \},$$

де $\psi_f(x)$ є варіаційними пробними функціями. Нехай ці функції є ортонормованими:

$$\int \psi_{f_1}^*(x) \psi_{f_1}(x) dx = 1,$$

$$\int \psi_{f_2}^*(x) \psi_{f_2}(x) dx = 1,$$

$$\int \psi_{f_1}^*(x) \psi_{f_2}(x) dx = 0.$$

Обчислимо середнє значення гамільтоніана

$$\langle \hat{H} \rangle = \int dx_1 \int dx_2 \psi^*(x_1, x_2) \hat{H} \psi(x_1, x_2).$$

Підставляючи явний вираз для $\psi(x_1, x_2)$, знаходимо

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int dx_1 \psi_{f_1}^*(x_1) \hat{H}_0(1) \psi_{f_1}(x_1) + \int dx_2 \psi_{f_2}^*(x_2) \hat{H}_0(2) \psi_{f_2}(x_2) \\ &+ \int dx_1 \int dx_2 \psi_{f_1}^*(x_1) \psi_{f_2}^*(x_2) \hat{V} \psi_{f_1}(x_1) \psi_{f_2}(x_2) \\ &\pm \int dx_1 \int dx_2 \psi_{f_1}^*(x_1) \psi_{f_2}^*(x_2) \hat{V} \psi_{f_1}(x_2) \psi_{f_2}(x_1). \end{aligned}$$

Далі діємо за тим самим рецептом, що й у §53, де розглядався варіаційний принцип. Знайдемо варіацію $\delta\langle H \rangle$ середнього значення гамільтоніана, замінюючи ψ_f і ψ_f^* на $\psi_f + \delta\psi_f$ та $\psi_f^* + \delta\psi_f^*$, і прирівнюємо її до нуля:

$$\delta\langle H \rangle = 0.$$

Звідси отримаємо рівняння для невідомих хвильових функцій ψ_f за умови їхньої ортонормованості. Щоб зняти ці додаткові умови, від $\delta\langle H \rangle$ віднімемо варіації умов нормування, помножені на відповідні множники Лагранжа. Прирівнюючи до нуля множники при незалежних варіаціях $\delta\psi_{f_1}^*$ та $\delta\psi_{f_2}^*$, знаходимо систему двох рівнянь Гартрі–Фока:

$$[\hat{H}_0(1) - E_{f_1}]\psi_{f_1}(x_1) + V_{f_2 f_2}(1)\psi_{f_1}(x_1) \pm V_{f_2 f_1}(1)\psi_{f_2}(x_1) = 0,$$

$$[\hat{H}_0(2) - E_{f_2}]\psi_{f_2}(x_2) + V_{f_1 f_1}(2)\psi_{f_2}(x_2) \pm V_{f_1 f_2}(2)\psi_{f_1}(x_2) = 0,$$

$$V_{f f'}(2) = \int dx_1 \psi_f^*(x_1) V(1, 2) \psi_{f'}(x_1),$$

де E_{f_1} , E_{f_2} — множники Лагранжа. Якщо ж прирівняти до нуля множники біля незалежних варіацій $\delta\psi_{f_1}$, $\delta\psi_{f_2}$, то ми отримаємо систему рівнянь для спряжених функцій $\psi_{f_1}^*$, $\psi_{f_2}^*$. Ортогональність одержаних функцій забезпечуємо добре відомою стандартною процедурою ортогоналізації, яку ми використовували в §10.

З'ясуємо зміст величин E_{f_1} , E_{f_2} . Для цього обчислимо енергію J_{f_1} відриву із системи частинки зі стану ψ_{f_1} і назвимо її енергією йонізації. До йонізації енергія системи дорівнює $\langle \hat{H} \rangle$, а після йонізації

$$E_{f_2}^{(0)} = \int \psi_{f_2}^*(x_2) \hat{H}_0(2) \psi_{f_2}(x_2) dx_2.$$

Таким чином,

$$J_{f_1} = E_{f_2}^{(0)} - \langle \hat{H} \rangle.$$

Тепер перше рівняння системи Гартрі–Фока помножмо на $\psi_{f_1}^*(x_1)$ і проінтегруймо за x_1 :

$$E_{f_1}^{(0)} - E_{f_1} + \int dx_1 \int dx_2 \psi_{f_1}^*(x_1) \psi_{f_2}^*(x_2) V(1, 2) \psi_{f_2}(x_2) \psi_{f_1}(x_1)$$

$$\pm \int dx_1 \int dx_2 \psi_{f_1}^*(x_1) \psi_{f_2}^*(x_2) V(1, 2) \psi_{f_1}(x_2) \psi_{f_2}(x_1) = 0.$$

Отриманий вираз можна записати через середнє значення гамільтоніана:

$$\langle \hat{H} \rangle - E_{f_2}^{(0)} = E_{f_1}.$$

Звідси знаходимо, що

$$-E_{f_1} = J_{f_1}.$$

Отже, зміст множників Лагранжа E_f полягає в тому, що вони дорівнюють з оберненим знаком енергії йонізації частинки зі стану ψ_f (теорема Купмана).

Рівняння Гартрі–Фока розв’язують таким чином. Спочатку вибираємо “будь-як” ортонормовані пробні функції $\psi_{f_1}^{(0)}$ та $\psi_{f_2}^{(0)}$ і обчислюємо матричні елементи $V_{ff'}$. Маючи ці нульові наближення величин $V_{ff'}$, підставляємо їх у рівняння, з яких знаходимо хвильові функції $\psi_{f_1}^{(1)}$, $\psi_{f_2}^{(1)}$ в першому наближенні. Далі виконуємо процедуру ортогоналізації знайдених функцій. Після цього процес повторюємо: обчислюємо матричні елементи $V_{ff'}$ у першому наближенні, а з їхньою допомогою з рівнянь знаходимо хвильові функції в другому наближенні. Цей ітераційний процес продовжуємо, поки різниця між сусідніми наближеннями не стане меншою від наперед заданої величини. Тобто до повного узгодження хвильових функцій ψ_{f_1} , ψ_{f_2} з полем $V_{ff'}$, яке само залежить від них. Звідси і назва “метод самоузгодженого поля”.

Метод Гартрі–Фока дає змогу знайти розв’язки рівняння Шрединґера для таких систем, як атоми, молекули, у тому числі і для таких складних, як білкові, а також твердих тіл. Саме цим методом розраховані хвильові функції практично всіх атомів періодичної системи елементів. Сучасні комп’ютери значно збільшують можливості методу Гартрі–Фока.

§ 85. Метод Томаса–Фермі

Якщо атом має багато електронів, то обчислення за методом Гартрі–Фока стають громіздкими і вимагають застосування потужних комп’ютерів. Існує інший наближений метод для багатоелектронних атомів, що ґрунтується на так званій статистичній

моделі атома, яку запропонували в 1927–1928 роках Л. Томас і Е. Фермі (модель Томаса–Фермі).

У цій моделі вважається, що, внаслідок “багаточастинковості” задачі та принципу Паулі, електрони перебувають у станах з великими квантовими числами і отже, для опису такої системи можна застосувати квазікласичний підхід. Нехай ми маємо систему з N електронів, стан кожного з яких характеризується квантовими числами $f = (\mathbf{p}, \sigma)$, де \mathbf{p} — імпульс електрона, σ — проекція спіну на виділений напрямок.

З умов квантування Бора–Зоммерфельда маємо, що кількість зайнятих N електронами станів дорівнює відношенню фазового об’єму до елементарного об’єму $h^3 = (2\pi\hbar)^3$. Фазовий об’єм у свою чергу дорівнює добуткові об’єму конфігураційного простору V на об’єм імпульсного простору $4\pi p_F^3/3$, де p_F — максимальне значення імпульсу, яке може мати електрон (імпульс Фермі), і на кількість спінових станів, тобто на 2, оскільки спін електрона дорівнює $1/2$. Таким чином,

$$N = \frac{2V4\pi p_F^3/3}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Звідси знаходимо хвильовий вектор Фермі $k_F = p_F/\hbar$:

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3},$$

де

$$\rho = \frac{N}{V}$$

— густина частинок. Запишемо повну енергію для електрона, який має максимальне значення імпульсу:

$$\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + e\Phi = E,$$

або

$$\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2\rho)^{2/3} + e\Phi = E,$$

де $\Phi = \Phi(r)$ — самоузгоджений потенціал, що створений у точці знаходження електрона всіма іншими частинками системи. Енергія E повинна бути постійною величиною, інакше відбувався б перерозподіл електронів у точку r , де енергія є мінімальною. Вважаємо, що такий перерозподіл відбувся і отже, $E = \text{const}$ для

всіх точок простору. Крім того, енергія повинна бути від'ємною. В іншому випадку ми мали б незв'язаний стан електронів. Таким чином, величина k_F залежить від r , і ця залежність є такою, щоб забезпечити умову $E = \text{const}$. Звідси випливає, що і густина електронів ρ є функцією радіус-вектора, $\rho = \rho(r)$. Уведемо величину Φ_0 ,

$$e\Phi_0 = E,$$

і запишемо наше рівняння так:

$$\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2\rho)^{2/3} = |e|(\Phi - \Phi_0).$$

Нагадаємо, що заряд електрона $e = -|e|$. Визначимо радіус атома R з умови $\rho = 0$, тобто з рівняння $\Phi(R) = \Phi_0$. Якщо атом є нейтральним, а розподіл густини електронів сферично-симетричний, то така система не створює зовнішнього поля і $\Phi_0 = 0$. Для йонів із зарядом Q потенціал $\Phi_0 = Q/r$ при $r > R$. І отже, умова для знаходження розмірів йона є такою:

$$\Phi(R) = \frac{Q}{R}.$$

Надалі ми будемо розглядати нейтральний атом, коли $\Phi_0 = 0$. Самоузгоджений потенціал Φ , що створюється атомними електронами з густиною ρ і ядром, заряд якого дорівнює $Z|e|$, повинен задовольняти рівняння Пуассона

$$\Delta\Phi = -4\pi e\rho$$

з граничною умовою $\Phi = Z|e|/r$, $r \rightarrow 0$. Ми отримали систему двох рівнянь, які дозволяють визначити густина електронів ρ і самоузгоджений потенціал Φ . З вихідного рівняння

$$\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2\rho)^{2/3} + e\Phi = 0$$

знаходимо

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m|e|\Phi}{\hbar^2} \right)^{3/2},$$

яке підставляємо в рівняння Пуассона:

$$\Delta\Phi = -4\pi e \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m|e|\Phi}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Уведемо до розгляду функцію $\chi = \chi(r)$ співвідношенням

$$\Phi = \frac{Z|e|}{r} \chi$$

з граничною умовою $\chi(0) = 1$. Тепер наше рівняння має вигляд:

$$\frac{Z|e|}{r} \frac{d^2\chi}{dr^2} = \frac{4\pi|e|}{3\pi^2} \left(\frac{2me^2Z}{\hbar^2} \frac{\chi}{r} \right)^{3/2}.$$

Уведемо безрозмірну змінну $x = r/r_0$, де r_0 — характерна для цієї задачі довжина, і отримаємо:

$$\frac{Z}{xr_0^3} \chi'' = \frac{4\pi}{3\pi^2} \left(\frac{2me^2Z}{\hbar^2 r_0 x} \right)^{3/2} \chi^{3/2}.$$

Виберемо довжину r_0 такою, щоб усі константи з рівняння “випали”:

$$\frac{Z}{r_0^3} = \frac{4\pi}{3\pi^2} \left(\frac{2me^2Z}{\hbar^2 r_0} \right)^{3/2}$$

або

$$r_0 = a_B Z^{-1/3} \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3},$$

$$r_0 = \frac{0.885 a_B}{Z^{1/3}}.$$

Тепер рівняння для функції χ в знерозмірених змінних має простий вигляд:

$$\sqrt{x} \chi'' = \chi^{3/2}.$$

Отже, характерний масштаб довжини $r_0 \sim Z^{-1/3}$, і тому для атомів з більшим зарядом Z відповідні події відбуваються на відстанях, ближчих до ядра.

Повернемось до рівняння. Незаважко зауважити, що воно має точний розв'язок $\chi(x) = 144/x^3$, який, однак, не задовольняє граничної умови $\chi(0) = 1$. Тому цей розв'язок визначає лише асимптотичну поведінку густини електронів і самоузгодженого потенціалу при $x \rightarrow \infty$. Рівняння для χ розв'язується чисельними методами, його розв'язок зображено на рис. 66, там же подано графік функції $\chi'(x)$. При малих значеннях x

$$\chi(x) = 1 - 1.58807x + \frac{4}{3}x^{3/2} + \dots$$

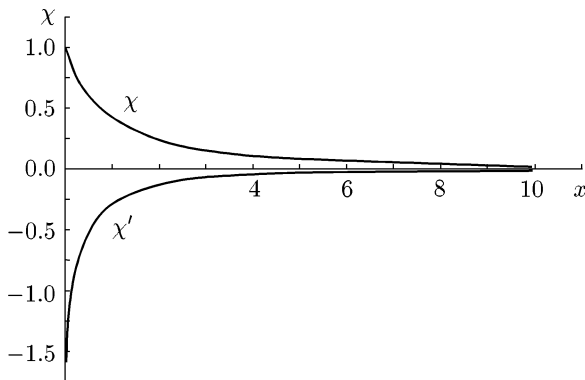


Рис. 66. Функція χ та її перша похідна $\chi'(x)$.

Модель Томаса–Фермі якісно описує залежність густини електронів від відстані r з максимумом у точці $r^* \simeq r_0$. Причому цікаво відзначити, що

$$\int_0^\infty 4\pi\rho r^2 dr = Z \int_0^\infty \sqrt{x}\chi^{3/2} dx = Z \int_0^\infty x\chi'' dx$$

й інтегрування частинами дає

$$\int_0^\infty 4\pi\rho r^2 dr = Z.$$

Тобто повний заряд електронів атома, як і повинно бути, дорівнює зарядові ядра Z . Однак ця модель дає безмежне значення “радіуса” атома R , оскільки функція χ обертається в нуль лише

при $r \rightarrow \infty$. Розподіл електронної густини $4\pi r^2 \rho = Z\sqrt{x}\chi^{3/2}/r_0$ зображено на рис. 67.

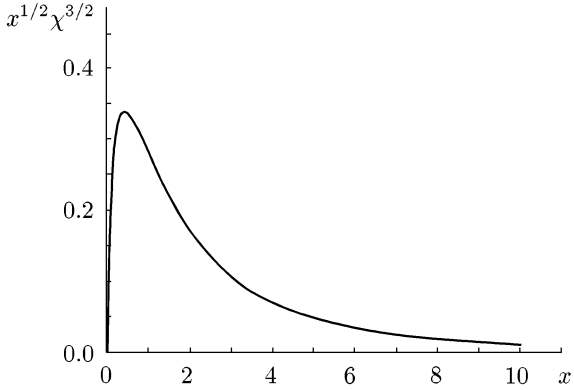


Рис. 67. Розподіл електронної густини для атомів у моделі Томаса–Фермі.

За допомогою методу Томаса–Фермі можна розв’язати задачу про послідовність заповнення електронних оболонок в атомі.

Основний стан атома водню має електронну конфігурацію $1s$; атома гелію — $(1s)^2$; атома літію — $(1s)^2(2s)$; атома берилію — $(1s)^2(2s)^2$. Заповнення p -станів ($l = 1$) починається з атома бору ($Z = 5$), електронна конфігурація якого $(1s)^2(2s)^2(2p)$. А з якого Z починають заповнюватись оболонки з $l = 2, 3$, тобто d - та f -стани? Щоб відповісти на це запитання, нагадаємо, що електрон в атомі рухається в деякому ефективному полі, яке складається з відцентрової енергії та потенціальної енергії притягання $e\Phi$:

$$U_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + e\Phi.$$

У нашому квазікласичному випадку при великих значеннях квантових чисел замість $l(l+1)$ беремо $(l+1/2)^2 = l(l+1) + 1/4$ так, щоб відцентрова енергія мала класичний вигляд $L^2/2mr^2$ (обґрунтування див. у Прикладі до §68) і ефективна потенціальна енергія

$$U_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2(l+1/2)^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}\chi.$$

Зв'язані стани відсутні, якщо $U_{\text{eff}}(r)$ є додатною величиною, тобто коли відцентрова енергія є більшою за енергію притягання. Із збільшенням Z при заданому l крива $U_{\text{eff}}(r)$ дотикається до осі абсцис, коли $U_{\text{eff}}(r) = 0$, $U'_{\text{eff}}(r) = 0$, і при подальшому збільшенні Z виникає ділянка від'ємних значень ефективної енергії, а отже, і зв'язаний стан. Таким чином, умова дотику кривої $U_{\text{eff}}(r)$ до осі абсцис є умовою виникнення зв'язаного стану електрона в атомі з орбітальним квантовим числом l :

$$\frac{\hbar^2(l + 1/2)^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}\chi = 0,$$

$$-\frac{\hbar^2(l + 1/2)^2}{mr^3} + \frac{Ze^2}{r^2}\chi - \frac{Ze^2}{r} \frac{d\chi}{dr} = 0.$$

Помножмо перше рівняння на $2/r$ і додаймо до другого. У результаті знаходимо, що

$$\frac{1}{r} + \frac{1}{\chi} \frac{d\chi}{dr} = 0,$$

або в безрозмірних змінних

$$\frac{\chi'}{\chi} = -\frac{1}{x}.$$

Із цього рівняння визначаємо точку дотику $x = x_c$ і, підставляючи її в перше рівняння, маємо:

$$(2l + 1)^2 = \frac{8mr_0}{\hbar^2} Ze^2 \chi(x_c) x_c.$$

Звідси остаточно одержуємо

$$Z = \text{const} \times (2l + 1)^3,$$

$$\text{const} = \frac{1}{6\pi[x_c \chi(x_c)]^{3/2}},$$

чисельно $x_c = 2.1042$, $\chi(x_c) = 0.2311$, $\chi'(x_c) = -0.1098$ і $\text{const} = 0.1564$.

Ця формула фіксує ті значення Z , при яких в атомі виникають уперше електрони з певним значенням орбітального числа l . Якщо з огляду на наближений підхід стали 0.1564 в цій формулі збільшити до 0.17, то після заокруглення отримуємо точні значення $Z = 5, 21, 58$, коли вперше виникають p -, d -, f -стани. Стани з $l = 4$, тобто g -стани, повинні вперше утворитись у 124-ому елементі. Отже, заповнення d -оболонки не починається, як можна було очікувати, з калію $Z = 19$, а відсувається до скандію $Z = 21$. Так само заповнення f -оболонки мало б починатися зі срібла $Z = 47$, а теорія відсуває це заповнення аж до церію $Z = 58$.

Таким чином, статистична модель Томаса–Фермі, незважаючи на деяку її простоту, хоч і не описує структури електронних оболонок атома, але пояснює ці важливі деталі їх заповнення. Як бачимо, при створенні фізичних моделей для опису спостережуваних явищ важливо схопити лише головні риси тих механізмів, які творять ці явища⁷.

Подальший розвиток теорії Томаса–Фермі з урахуванням обмінних та обмінно-кореляційних ефектів привів до створення так званого методу функціонала густини, який став одним з ефективних підходів до вивчення багатоферміонних систем.

§ 86. Молекули. Адіабатичне наближення

Молекула — це сукупність електронів і ядер, які перебувають у зв'язаному стані. Маса електрона є на три–чотири порядки меншою за масу ядер. Унаслідок цього ядра є малорухливими порівняно з електронами і їх можна в нульовому наближенні вважати

⁷Тут цікаво провести паралель із подібним підходом у творчості майстрів мистецтв. У розмовах з відомим українським художником Володимиром Патином про механізми творчості автор не раз чув від нього, що малювання з живої природи пейзажів із прискіпливим пригляданням до несуттєвих деталей веде до втрати глибини враження, до його розмиття.

Спостерігаючи за роботою відомого українського скульптора Еммануїла Миська в його майстерні під час творення портрета з глини, автор ставав свідком того, як у якийсь момент (ще далеко до завершення роботи) раптом виникає та незабгненна риса, яка визначає характер та внутрішній світ натурі.

Отже, художник є лише тоді мистцем, коли він здатний, відкинувши несуттєві деталі, створити “модель”, яка схоплює те головне, що, властиво, і викликає в нас почуття естетичної насолоди.

нерухомими. Це припущення і становить суть так званого адіабатичного наближення. Фактично ми вважаємо, що електронна підсистема “відстежує” повільний рух ядер швидкою перебудовою свого стану. Таким чином, першим кроком у теорії молекул є розв’язування рівняння Шредингера для електронної підсистеми при фіксованих положеннях ядер. При цьому ми отримуємо рівні енергії електронів, які залежатимуть від взаємного розташування ядер. Ці енергетичні рівні, або, як їх називають, електронні терми, відіграють роль потенціальної енергії для ядер. Наступним кроком ми “відпускаємо” ядра, тобто даємо можливість їм рухатись, і розв’язуємо рівняння Шредингера для ядерної підсистеми, досліджуючи її коливні та обертальні рухи. Отже, в цій задачі оператором збурення виступає кінетична енергія ядер.

Після цих попередніх зауважень переходимо до формулювання постановки задачі. Нехай ми маємо систему, що складається із сукупності електронів з координатами $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$ і сукупності ядер із координатами $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots$ та масами M_A, M_B, \dots . Оператор Гамільтона такої системи має вигляд:

$$\hat{H} = \sum_{i \geq 1} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + \sum_j \frac{\hat{\mathbf{P}}_j^2}{2M_j} + U,$$

де перший доданок — це оператор кінетичної енергії електронів (m — маса електрона), другий — оператор кінетичної енергії ядер, причому індекс j , що нумерує ядра, пробігає значення A, B, C, \dots , а величина $U = U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots)$ є повною потенціальною енергією кулонівської взаємодії між усіма частинками молекули. Ми не будемо враховувати тут релятивістських ефектів. Оскільки гамільтоніан не залежить від спінових змінних, то хвильова функція зображається добутком спінової функції χ на просторову φ . Як уже зазначалось, у нульовому наближенні ядра вважаємо нерухомими, тобто формально приймаємо, що їхні маси $M_A, M_B, \dots \rightarrow \infty$. Нас цікавитиме розв’язок рівняння Шредингера для електронної підсистеми:

$$\left(\sum_{i \geq 1} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + U \right) \varphi_n = E_n^e \varphi_n,$$

де хвильова функція $\varphi_n = \varphi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots)$ та рівні енергії $E_n^e = E_n^e(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots)$ залежать від координат ядер як від параметрів. Верхній індекс в E_n^e вказує, що розглядається електронна задача, а нижній — нумерує квантові стани електронної підсистеми при нерухомих ядрах.

Використаємо тепер повноту системи $\{\varphi_n\}$. Розкладемо власну функцію оператора \hat{H} у ряд

$$\varphi = \sum_n C_n(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots) \varphi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots)$$

і підставимо його в повне рівняння Шредингера

$$\left(\sum_j \frac{\hat{\mathbf{P}}_j^2}{2M_j} + \sum_{i \geq 1} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + U \right) \varphi = E\varphi.$$

Ураховуючи рівняння Шредингера для електронної задачі, маємо:

$$\sum_n \left\{ \sum_j \frac{\hat{\mathbf{P}}_j^2}{2M_j} + E_n^e \right\} C_n \varphi_n = E \sum_n C_n \varphi_n.$$

Для спрощення запису ми не виписуємо аргументи в коефіцієнтних функціях C_n , хвильових функціях φ_n та енергіях E_n^e . Розпишемо тепер явно дію операторів імпульсів ядер $\hat{\mathbf{P}}_j = -i\hbar \nabla_j$ на хвильові функції φ_n :

$$\begin{aligned} & \sum_n \left\{ \sum_j \left(-\frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 \varphi_n - \frac{i\hbar}{M_j} \nabla_j \varphi_n \hat{\mathbf{P}}_j + \varphi_n \frac{\hat{\mathbf{P}}_j^2}{2M_j} \right) + E_n^e \varphi_n \right\} C_n \\ & = E \sum_n C_n \varphi_n. \end{aligned}$$

Помножимо це рівняння зліва на $\varphi_{n'}^*$, і проінтегруємо за координатами електронів $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$:

$$\sum_n \left\{ \sum_j \left(-\frac{\hbar^2}{2M_j} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \varphi_{n'}^* \nabla_j^2 \varphi_n - \frac{i\hbar}{M_j} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \right. \right.$$

$$\left. \times \varphi_{n'}^* \nabla_j \varphi_n \hat{\mathbf{P}}_j + \delta_{n'n} \frac{\hat{\mathbf{P}}_j^2}{2M_j} \right) + E_n^e \delta_{n'n} \} C_n = E \sum_n C_n \delta_{n'n}.$$

Ми використали тут ортонормованість функцій φ_n :

$$\int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \varphi_{n'}^* \varphi_n = \delta_{n'n}.$$

Далі для зручності міняємо місцями індекси n і n' . Таким чином, ми отримали таку систему рівнянь:

$$\left(\sum_j \frac{\hat{\mathbf{P}}_j^2}{2M_j} + E_n^e \right) C_n + \sum_{n'} \hat{V}_{n,n'} C_{n'} = E C_n,$$

де оператор

$$\hat{V}_{n,n'} = \sum_j \left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_j} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \varphi_n^* \nabla_j^2 \varphi_{n'} - \frac{i\hbar}{M_j} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \right. \\ \left. \times \varphi_n^* \nabla_j \varphi_{n'} \hat{\mathbf{P}}_j \right\}.$$

Ця система рівнянь для визначення невідомих функцій C_n і енергії E є точною. Якщо розглядати оператор $\hat{V}_{n,n'}$ як збурення, то в нульовому, так званому наближенні Борна–Оппенгаймера, коли $\hat{V}_{n,n'} = 0$, ми одержуємо систему незалежних рівнянь:

$$\left(\sum_j \frac{\hat{\mathbf{P}}_j^2}{2M_j} + E_n^e \right) C_n = E C_n.$$

Ми бачимо, що електронна енергія E_n^e відіграє роль потенціальної енергії для ядерної задачі. Наближення, коли враховуються лише діагональні матричні елементи $\hat{V}_{n,n}$ оператора збурення, називають адиабатичним.

Рівноважна конфігурація ядер $\mathbf{R}_A^0, \mathbf{R}_B^0, \dots$ визначається з умови мінімуму енергії E_n^e . Урахування коливних рухів ядер здійснюється розкладом функції $E_n^e = E_n^e(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots)$ у ряд за відхиленнями їхніх координат від рівноважних положень $\mathbf{u}_A = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_A^0$,

$\mathbf{u}_B = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_B^0, \dots$. Якщо обмежитись квадратичними відхиленнями, то ми приходимо до задачі для сукупності зв'язаних гармонічних осциляторів. Така задача розв'язується точно, і для рівнів енергії ядерної підсистеми при кожному наборі квантових чисел n електронної задачі ми отримуємо добре відомі вирази:

$$\Delta E = \sum_s \hbar \omega_{ns} (n_s + 1/2),$$

$$\Delta E = E - E_n^e(\mathbf{R}_A^0, \mathbf{R}_B^0, \dots),$$

де s нумерує коливні ступені вільності, а осциляторні квантові числа $n_s = 0, 1, 2, 3, \dots$. Квадрати частот коливань ω_{ns} визначаються звичайним способом і є пропорційними до констант жорсткості, тобто до других похідних потенціальної енергії E_n^e у положеннях рівноваги, та обернено пропорційними до мас атомів.

Умова застосовності адіабатичного наближення полягає в малізні середнього значення оператора збурення $\hat{V}_{n,n'}$ у порівнянні з різницями електронних енергій. Середнє значення оператора $\hat{V}_{n,n'}$ за порядком величини дорівнює енергії коливань ядер $\hbar \omega$. Отже, адіабатичне наближення працює за умови, що відношення $\hbar \omega / E^e$ є малим параметром, де електронна енергія $E^e \sim \hbar^2 / m a^2$, a — лінійні розміри молекули, частота $\omega \sim \sqrt{k/M}$, коефіцієнт жорсткості $k \sim E^e / a^2$, M — зведена маса ядер. Таким чином, ми бачимо, що малим параметром у теорії молекул виступає корінь квадратний з відношення маси електрона до маси ядра: $\hbar \omega / E^e \sim \sqrt{m/M}$. Для обертових рухів молекули малим параметром в адіабатичному наближенні є відношення енергії обертання молекули \hbar^2 / I до величини E^e , тобто $\hbar^2 / I E^e \sim m/M$, де момент інерції $I \sim M a^2$. Оскільки відношення $m/M \sim 10^{-4}$, то адіабатичне наближення в теорії молекул є добре обґрунтованим.

§ 87. Молекула водню H_2

Розглянемо систему, що складається з двох електронів, які рухаються в полі двох нерухомих ядер (протонів), розташованих на відстані $R = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ (див рис. 68). На великих відстанях між ядрами така система є просто двома ізольованими

атомами водню, а на малих відстанях маємо зв'язаний стан частинок, що утворюють молекулу водню H_2 . Нас цікавитиме розв'язок електронної задачі для основного стану молекули. Ми розглянемо тут теорію, яку запропонували в 1927 році В. Гайтлер (1904–1981) і Ф. Лондон (1900–1954). Цей підхід, відомий тепер як метод Гайтлера–Лондона, поклав початок квантовій хімії і відіграв важливу роль в історії квантової механіки.

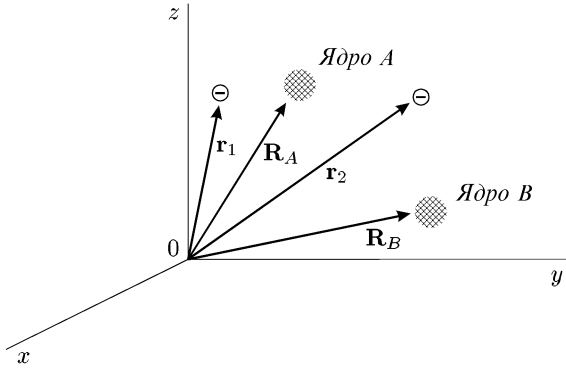


Рис. 68. Система двох електронів у полі нерухомих ядер A та B .

Запишемо гамільтоніан задачі

$$\hat{H} = H_A(1) + H_B(2) + \hat{V},$$

де гамільтоніан першого електрона на ядрі A

$$H_A(1) = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{1A}}, \quad \mathbf{r}_{1A} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A,$$

гамільтоніан другого електрона на ядрі B

$$H_B(2) = \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{2B}}, \quad \mathbf{r}_{2B} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_B.$$

Оператор

$$\hat{V} = \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}},$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2,$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B,$$

де перший доданок у \hat{V} — це енергія міжелектронного відштовхування, другий — енергія електростатичного відштовхування ядер (в електронній задачі це стала величина), два останні доданки описують кулонівське притягання електронів до “чужих” ядер.

Хвильова функція електронів $\psi = \psi(x_1, x_2)$ залежить від просторових і спінових змінних $x = (s, \mathbf{r})$ і є антисиметричною щодо їхньої перестановки. Оскільки гамільтоніан не залежить від спінових змінних, то хвильова функція зображається добутком спінової функції на просторову, $\psi = \chi\varphi$. Ми цікавимось основним станом, тому в нульовому наближенні, коли $\hat{V} = 0$, просторову функцію $\varphi = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ будемо з хвильових функцій, які є власними функціями гамільтоніанів \hat{H}_A та \hat{H}_B . Отже, нехай $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A})$ та $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1B})$ є хвильовими функціями, що описують електрони в $1s$ -стані на ядрах A та B , кожен з яких має енергію $E_{1s} = -me^4/2\hbar^2$:

$$H_A(1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A}) = E_{1s}\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A}),$$

$$H_B(2)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2B}) = E_{1s}\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2B}).$$

Утворимо двочастинкову функцію як симетризований добуток цих хвильових функцій. Тут, на відміну від випадку атома He, ми можемо симетризувати функцію φ двома способами, оскільки одноелектронні функції центровані на різних ядрах.

Отже,

$$\varphi = C\{\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2B}) \pm \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2A})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1B})\},$$

де стала C визначається з умови нормування

$$\int \int \varphi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 1$$

і має вигляд:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}.$$

Величина

$$S = \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1B}) d\mathbf{r}_1$$

має назву “інтеграл перекриття”. Заміною змінних інтегрування $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A$ (якобіан переходу дорівнює одиниці) його можна звести до вигляду

$$S = \int \varphi_{1s}(\mathbf{r})\varphi_{1s}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{r}.$$

Інтеграл перекриття залежить від відстані між ядрами $S = S(R)$, причому $S(0) = 1$, а на великих між’ядерних відстанях $S(R) \rightarrow 0$, оскільки перекривання хвильових функцій є зникаюче малим. Отже, $0 \leq S(R) \leq 1$.

За допомогою хвильової функції φ знаходимо середнє значення повного гамільтоніана системи:

$$E = \langle \hat{H} \rangle.$$

Прості обчислення приводять нас до такого результату:

$$E = 2E_{1s} + \frac{K \pm A}{1 \pm S^2},$$

де кулонівський інтеграл

$$K = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2B})\hat{V}\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2B}),$$

а обмінний інтеграл

$$A = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1A})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2B})\hat{V}\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{1B})\varphi_{1s}(\mathbf{r}_{2A}).$$

Ці величини очевидно також є функціями між’ядерної відстані: $K = K(R)$, $A = A(R)$. Їх можна обчислити і довести результати до числових значень.

Ми не наводимо тут цих нескладних, але доволі громіздких і виснажливих розрахунків. Найбільші труднощі виникають при

обчисленні обмінного інтеграла, який не зводиться до елементарних функцій. Подаємо остаточний результат:

$$S = e^{-\rho} \left(1 + \rho + \frac{\rho^2}{3} \right),$$

$$K / \frac{e^2}{a_B} = \frac{e^{-2\rho}}{\rho} \left(1 + \frac{5}{8}\rho - \frac{3}{4}\rho^2 - \frac{1}{6}\rho^3 \right),$$

$$A / \frac{e^2}{a_B} = \frac{S^2}{\rho} \left[1 + \frac{6}{5}(C + \ln \rho) \right] + e^{-2\rho} \left[\frac{11}{8} + \frac{103}{20}\rho + \frac{49}{15}\rho^2 + \frac{11}{15}\rho^3 \right] \\ + \frac{6}{5} \frac{S_1}{\rho} [S_1 \text{Ei}(-4\rho) - 2S \text{Ei}(-2\rho)],$$

де $\rho = R/a_B$, $C = 0.57722$ — стала Ейлера,

$$\text{Ei}(x) = - \int_{-x}^{\infty} dy e^{-y}/y$$

— інтегральна показникова функція і

$$S_1 = e^\rho (1 - \rho + \rho^2/3).$$

Кулонівський інтеграл K є малим числом, і головну роль відіграє обмінний інтеграл, який у ділянці малих R є додатною величиною, а при $R = a \sim a_B$ змінює знак. Причому сума $K + A$ для $R > a$ є від'ємною величиною з мінімумом у точці $R_0 \simeq 1.51a_B = 0.80 \text{ \AA}$, а різниця $K - A$ є додатною величиною для всіх значень R . Таким чином, для симетричної просторової функції φ є можливим зв'язаний стан системи і теорія Гайтлера–Лондона дає якісний опис (див. рис. 69). Експериментальне значення рівноважної відстані між ядрами $R_0 = 0.74 \text{ \AA}$. Для антисиметричної просторової функції зв'язаного стану немає. Тепер, маючи досвід з теорії атома гелію, пригадаймо, що симетричній просторовій хвильовій функції φ відповідає одна антисиметрична спінова функція, яка описує спіновий стан двох електронів із повним спіном, рівним нулеві. У цьому випадку ми маємо синглетний стан, його позначають як $^1\Sigma$. Антисиметричній просторовій функції φ , як ми знаємо, відповідають три симетричні спінові функції,

які описують стан із повним спіном, рівним одиниці, і трьома можливими проєкціями спіну на вісь z — триплетний стан ${}^3\Sigma$.

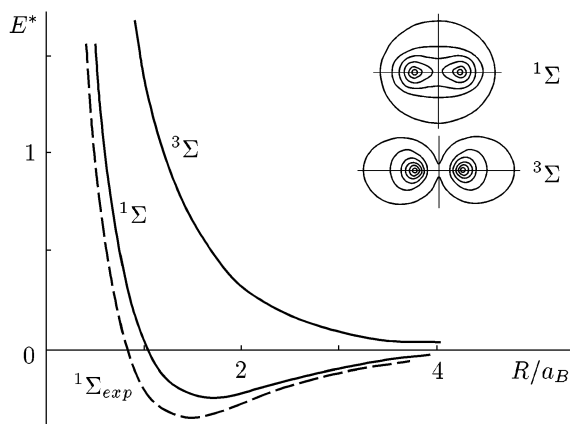


Рис. 69. Електронні терми молекули водню. Суцільні лінії — теорія Гайтлера–Лондона для синглетного та триплетного станів, $E^* = (E - 2E_{1s})/\frac{e^2}{2a_B}$; штрихова — експеримент. На вставці зображено розподіл електронної густини для термів ${}^1\Sigma$ та ${}^3\Sigma$.

Отже, два атоми водню, електрони яких мають протилежно напрямлені спіни, притягуються й утворюють молекули. Якісне пояснення виникнення цього хімічного зв'язку дає аналіз розподілу густини електронів, який визначається хвильовою функцією φ і зображений графічно на рис. 69. Як бачимо, імовірність перебування електронів посередині між ядрами, коли $r_{1A} = r_{2B}$, для симетричної хвильової функції $\varphi = 2\varphi_{1s}^2(r_{1A})/\sqrt{2(1+S^2)}$ є найбільшою. Навпаки, у випадку антисиметричного розв'язку хвильова функція в цій точці обертається в нуль, $\varphi = 0$. Отже, в першому випадку електрони, рухаючись у такій системі, частіше перебувають між ядрами і компенсують сили їх кулонівського відштовхування. Це і є причиною виникнення зв'язаного стану атомів і утворення молекули. Антисиметрична хвильова функція описує такий рух електронів, коли вони перебувають переважно поза ділянкою між ядрами. При цьому, зрозуміло, переважають сили кулонівського відштовхування між ядрами і ми маємо не-

зв'язану систему двох атомів. Визначальну роль в утворенні хімічного зв'язку відіграє принцип Паулі, який дозволяє перебувати обом електронам між ядрами лише тоді, коли їхні спіни мають протилежні напрямки і взаємно компенсуються.

Молекула водню є найпростішим прикладом гомеоплярної молекули з так званим ковалентним хімічним зв'язком. У гетерополярних хімічних сполуках реалізується йонний зв'язок із перерозподілом електронів зовнішніх оболонок між атомами. Таким чином, квантова механіка повністю з'ясувала природу хімічного зв'язку, а метод Гайтлера–Лондона є основою квантової теорії гомеоплярної валентності, під якою розуміють здатність атома одного елемента сполучатись із певною кількістю атомів інших елементів.

Підкреслимо, що роль спінових ступенів вільності в утворенні хімічного зв'язку полягає саме в “дозволі” перебувати обом електронам між ядрами. Між іншим, хімічний зв'язок між атомами може бути реалізований не лише електронами, але й іншими частинками, наприклад, мюонами, якщо їхні спінові стани є різними (мю-мезонні молекули). Те, що роль спінової змінної електрона не є іншою, ілюструє існування молекулярного йона водню H_2^+ , хімічний зв'язок у якому здійснює один електрон. Теорію молекулярного йона водню H_2^+ ми розглянемо в наступному параграфі.

Відступ.

Неможливість утворення молекули водню в триплетному стані $^3\Sigma$ знайшла цікаве застосування для прямого експериментального дослідження наслідків принципу тотожності частинок. Якщо помістити сукупність атомів водню в сильне магнітне поле, яке, поляризуючи електрони, спрямовує їхні спіни вздовж поля, то вони не зможуть утворити молекул водню. Хоча слабке притягання на великих віддальх ($\sim 4 \text{ \AA}$) між атомами в цьому стані існує з енергією $\sim 5^\circ\text{K}$ (для синглетного стану енергія притягання $\sim 5.5 \times 10^4^\circ\text{K}$). Воно зумовлене силами Ван дер Ваальса і не забезпечує зв'язаного стану. Отже, в цьому випадку ми отримаємо бозе-газ атомів водню, оскільки повний спин атома (протон плюс електрон) в основному стані дорівнює нулеві. Атомарний поляризований водень не зріджується навіть при абсолютному нулі температури, внаслідок малої маси атома та великого значення енергії нульових коливань, і є яскравим прикладом квантового газу. Як відомо, бозе-газ виявляє цікаву властивість: у ньому можливе явище бозе-айнштайнівської конденсації, коли макроскопічна кількість атомів перебуває в стані з імпульсами, рівними нулеві. Бозе-конденсат є чудовим виявом квантовомеханічного принципу тотожності частинок у макроскопічних масштабах. Це явище дивує як фізиків-теоретиків, так і фізиків-експериментаторів, які тривалий час

досліджують його на таких системах, як рідкий ${}^4\text{He}$, атомарний поляризований водень, розріджені гази атомів лужних металів (див. також виноску на стор. 660) .

§ 88. Молекулярний йон водню H_2^+

Розглянемо задачу про найпростішу молекулярну систему, що складається з двох протонів та електрона, який рухається в їхньому полі. Цю систему ми вже розглядали, коли обговорювали принцип суперпозиції (§3, Приклад 2). Приклад цей цікавий тим, що він дозволяє з досить простим математичним аналізом сформулювати суть гомеополярного зв'язку як обмін одним електроном між двома ядрами водню.

Запишемо гамільтоніан електронної задачі

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{R},$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B.$$

Позначення очевидні: перший доданок — оператор кінетичної енергії електрона, два наступні — кулонівська енергія притягання електрона до ядер A і B , останній — енергія відштовхування між ядрами. Дослідимо основний стан. Просторова хвильова функція в нульовому наближенні є лінійною комбінацією хвильових функцій електрона в $|1s\rangle$ -стані, центрованих на ядрах A та B :

$$\varphi = C_A \varphi_{1s}(\mathbf{r}_A) + C_B \varphi_{1s}(\mathbf{r}_B),$$

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r} - \mathbf{R}_A, \quad \mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \mathbf{R}_B,$$

причому

$$|C_A|^2 + |C_B|^2 = 1.$$

Звертаємо увагу на те, що ми маємо одноелектронну задачу, тому не ставимо питання про симетрію хвильової функції, яка впливає з принципу тотожності частинок. Однак існує симетрія щодо перебування електрона на однакових ядрах. Імовірність перебування

електрона на протоні A дорівнює ймовірності його перебування на протоні B :

$$|C_A|^2 = |C_B|^2.$$

Отже, $C_B = \pm C_A$ (інші розв'язки зводяться лише до несуттєвої заміни знака перед хвильовою функцією). Таким чином,

$$\varphi = C[\varphi_{1s}(\mathbf{r}_A) \pm \varphi_{1s}(\mathbf{r}_B)],$$

а з умови нормування знаходимо:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}},$$

де інтеграл перекриття

$$S = \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_A)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r} = \int \varphi_{1s}(\mathbf{r})\varphi_{1s}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{r}.$$

Обчислимо тепер середнє значення енергії в стані φ :

$$E = \langle \hat{H} \rangle = E_{1s} + \frac{K \pm A}{1 \pm S},$$

де енергія $|1s\rangle$ -стану $E_{1s} = -e^2/2a_B$, кулонівський інтеграл

$$\begin{aligned} K &= \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_A) \left(\frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_B} \right) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_A) d\mathbf{r} \\ &= \frac{e^2}{R} - \int \varphi_{1s}^2(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}|} d\mathbf{r}, \end{aligned}$$

обмінний інтеграл

$$\begin{aligned} A &= \int \varphi_{1s}(\mathbf{r}_A) \left(\frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_B} \right) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r} \\ &= S \frac{e^2}{R} - \int \varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \frac{e^2}{r} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Другі рівності в K та A отримуємо шляхом заміни змінних інтегрування.

Розрахуємо величини S , K , A . Почнемо з інтеграла перекриття. Скористаємось розкладом у ряд Фур'є:

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}.$$

Фур'є-компоненту $\varphi_{\mathbf{q}}$ знаходимо простим повторенням викладок §82, де обчислювалась відповідна компонента для функції $\varphi_{1s}^2(\mathbf{r})$, тобто функція $\rho_{1s}(q)$:

$$\varphi_{\mathbf{q}} = 8\sqrt{\pi a_B^3} \frac{\varkappa^4}{(q^2 + \varkappa^2)^2}, \quad \varkappa = 1/a_B.$$

Тепер

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}_1} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}_2} \varphi_{\mathbf{q}_1} \varphi_{\mathbf{q}_2} \int e^{i\mathbf{q}_1\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}_2(\mathbf{r}+\mathbf{R})} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}_1} \sum_{\mathbf{q}_2} \varphi_{\mathbf{q}_1} \varphi_{\mathbf{q}_2} e^{i\mathbf{q}_2\mathbf{R}} \delta_{\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_2}. \end{aligned}$$

Ми використали тут ортонормованість плоских хвиль:

$$\delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} = \frac{1}{V} \int e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{r}} d\mathbf{r}.$$

Отже,

$$S = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} |\varphi_{\mathbf{q}}|^2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}}.$$

Переходимо від підсумовування за \mathbf{q} до інтегрування:

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{V} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} |\varphi_{\mathbf{q}}|^2 \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sin qR}{qR} q^2 |\varphi_{\mathbf{q}}|^2 dq. \end{aligned}$$

Остання рівність отримана інтегруванням за кутами, що ми вже неодноразово робили. Далі маємо:

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{1}{4\pi^2 R} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} q |\varphi_q|^2 dq \\
 &= \frac{1}{4\pi^2 R} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} q \left[\frac{8\sqrt{\pi a_B^3 \varkappa^4}}{(q^2 + \varkappa^2)^2} \right]^2 dq \\
 &= \frac{16\varkappa^5}{\pi R} \operatorname{Im} \frac{1}{i} \frac{d}{dR} \left(-\frac{d}{d\varkappa^2} \right) \left(-\frac{1}{2} \frac{d}{d\varkappa^2} \right) \left(-\frac{1}{3} \frac{d}{d\varkappa^2} \right) \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} \frac{dq}{q^2 + \varkappa^2} \\
 &= \frac{8\varkappa^5}{3\pi R} \operatorname{Im} i \left(\frac{d}{d\varkappa^2} \right)^3 \frac{d}{dR} 2\pi i \frac{e^{-\varkappa R}}{2i\varkappa}.
 \end{aligned}$$

Останній інтеграл розраховано за теоремою про лишки. Остаточно після обчислення похідних маємо:

$$S = \left(1 + \rho + \frac{1}{3} \rho^2 \right) e^{-\rho},$$

$$\rho = R/a_B.$$

Переходимо до кулонівського інтеграла. Використаємо знову розклад у ряд Фур'є:

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}|} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{V q^2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r} + \mathbf{R})}.$$

Тепер

$$K = \frac{e^2}{R} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2} \rho_{1s}(q) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}},$$

де

$$\rho_{1s}(q) = \int \varphi_{1s}^2(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{q_0^4}{(q^2 + q_0^2)^2}, \quad q_0 = \frac{2}{a_B}$$

було знайдено в §82. Повторюючи викладки, проведені при обчисленні інтеграла перекриття S , маємо:

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{e^2}{R} - \frac{2e^2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin qR}{qR} \rho_{1s}(q) dq = \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{\pi R} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} \frac{1}{q} \rho_{1s}(q) dq \\
 &= \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{\pi R} \operatorname{Im} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iqR}}{q} dq + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iqR}}{q} [\rho_{1s}(q) - 1] dq \right\} \\
 &= \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{\pi R} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin qR}{q} dq - \frac{e^2}{\pi R} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iqR}}{q} \left[\frac{q_0^4}{(q^2 + q_0^2)^2} - 1 \right] dq.
 \end{aligned}$$

Оскільки перший інтеграл дорівнює π , залишається лише останній доданок:

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{e^2}{\pi R} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} \frac{q^3 + 2qq_0^2}{(q^2 + q_0^2)^2} dq \\
 &= \frac{e^2}{\pi R} \operatorname{Im} \frac{1}{i} \frac{d}{dR} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} \left[\frac{1}{q^2 + q_0^2} + \frac{q_0^2}{(q^2 + q_0^2)^2} \right] dq \\
 &= \frac{e^2}{\pi R} \operatorname{Im} \frac{1}{i} \frac{d}{dR} \left(1 - q_0^2 \frac{d}{dq_0^2} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iqR}}{q^2 + q_0^2} dq \\
 &= \frac{e^2}{\pi R} \operatorname{Im} \frac{1}{i} \frac{d}{dR} \left(1 - q_0^2 \frac{d}{dq_0^2} \right) \frac{\pi}{q_0} e^{-q_0 R} = \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{q_0 R}{2} \right) e^{-q_0 R}.
 \end{aligned}$$

Таким чином, остаточно кулонівський інтеграл

$$K = \frac{e^2}{R} (1 + \rho) e^{-2\rho}.$$

Звернімось до обчислення обмінного інтеграла. Розкладаємо в ряд Фур'є величину

$$\frac{e^2}{r} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{r} \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B}.$$

Отже,

$$\frac{e^2}{\sqrt{\pi a_B^3}} \frac{e^{-r/a_B}}{r} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^2}{\sqrt{\pi a_B^3}} \frac{4\pi}{q^2 + \varkappa^2} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}},$$

$$\varkappa = \frac{1}{a_B}.$$

Далі перетворення, подібні до попередніх, дають:

$$\begin{aligned} A &= S \frac{e^2}{R} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \varphi_{\mathbf{q}} \frac{e^2}{\sqrt{\pi a_B^3}} \frac{4\pi}{q^2 + \varkappa^2} \\ &= S \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{R\pi\sqrt{\pi a_B^3}} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} \frac{q\varphi_q}{q^2 + \varkappa^2} dq. \end{aligned}$$

Інтеграл

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} \frac{q\varphi_q}{q^2 + \varkappa^2} dq &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqR} \frac{q}{q^2 + \varkappa^2} \times \frac{8\sqrt{\pi a_B^3} \varkappa^4}{(q^2 + \varkappa^2)^2} dq \\ &= -i4\varkappa^4 \sqrt{\pi a_B^3} \frac{d}{dR} \left(\frac{d}{d\varkappa^2} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iqR}}{q^2 + \varkappa^2} dq \\ &= -i4\varkappa^4 \sqrt{\pi a_B^3} \frac{d}{dR} \left(\frac{d}{d\varkappa^2} \right)^2 \frac{\pi}{\varkappa} e^{-\varkappa R} \\ &= i\pi \sqrt{\pi a_B^3} e^{-\varkappa R} [\varkappa R + (\varkappa R)^2]. \end{aligned}$$

Отже,

$$A = \frac{e^2}{R} \left(1 - \frac{2}{3} \rho^2 \right) e^{-\rho}.$$

Збираючи отримані результати разом, для енергії між'ядерної взаємодії знаходимо:

$$E^*(R) = \frac{(1 + \rho)e^{-2\rho} \pm (1 - \frac{2}{3}\rho^2)e^{-\rho}}{\rho [1 \pm (1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2)e^{-\rho}]},$$

$$E^*(R) = (E - E_{1s}) \left/ \frac{e^2}{a_B} \right.$$

На великих відстанях

$$E^*(R) = \mp \frac{2}{3}\rho e^{-\rho}.$$

Графік функції $E^*(R)$ зображений на рис. 70. Для симетричної хвильової функції маємо зв'язаний стан атомів — молекулярний йон водню H_2^+ . Для антисиметричної хвильової функції, внаслідок малої ймовірності перебування електрона між ядрами, зв'язаний стан не можливий. Для ядер, заряд яких $Z > 1$, один електрон також не спроможний забезпечити повну компенсацію їх кулонівського відштовхування й утворення стійкого зв'язаного стану.

§ 89. Хімічний зв'язок

Почнемо детальніше дослідження природи та властивостей хімічного зв'язку із запитання: чому не утворюється молекула H_3 ? Для її утворення потрібно забезпечити перебування трьох електронів між ядрами, що приведе до компенсації енергії їх кулонівського відштовхування й утворення зв'язаного стану — так, як це було при утворенні молекули H_2 . Це означає, що просторова хвильова функція електронів $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ повинна мати максимальне значення в центрі такої молекули, тобто вона має бути повністю симетричною функцією координат $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$. Ця умова вимагає в свою чергу, щоб спінова функція була повністю антисиметричною. Однак це неможливо. Унаслідок того, що спін електрона дорівнює $1/2$ і спінова змінна набуває лише два значення, то визначник третього порядку для спінової функції $\chi_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3}(s_1, s_2, s_3)$ тотожно дорівнює нулеві. Отже, просторова функція не може бути повністю симетричною: для однієї з пар просторових змінних

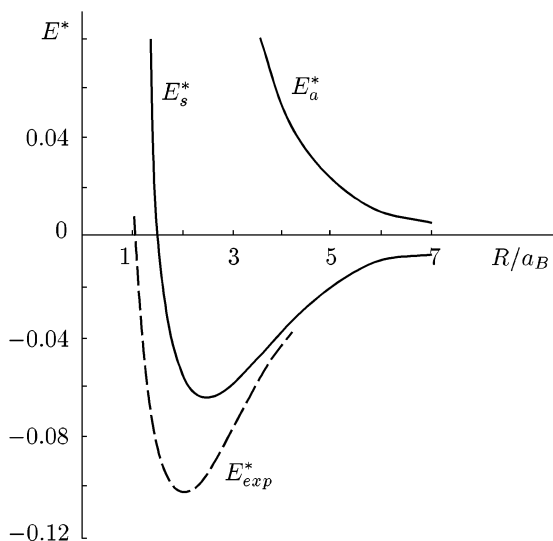


Рис. 70. Електронні терми йона водню H_2^+ . Суцільні криві $E_g^*(R)$, $E_a^*(R)$ відповідають знакам “плюс” та “мінус” у загальній формулі. Штрихова лінія E_{exp}^* — експеримент.

вона мусить бути антисиметричною, а це означає, що електрони не можуть перебувати в центрі між усіма ядрами і, як наслідок, така система є нестабільною. Це і є причиною того, що молекула H_3 не існує. Тобто ковалентний зв'язок, як бачимо, має властивість насичення. У нашому прикладі це означає, що до молекули H_2 вже не можна “під'єднати” атом H і утворити молекулу H_3 . Якби електрони мали цілий спіні і були бозе-частинками, то властивість насичення ковалентного зв'язку не мала б місця. Якщо б електрони володіли спіном, скажімо, $3/2$, то насиченість ковалентного зв'язку була б, але вона настала б для більших комплексів, зокрема викладених вище заперечень щодо існування молекул H_3 не було б.

Перейдемо до іншої характеристики хімічного зв'язку — його напрямленості. Почнемо з конкретного прикладу утворення молекули аміаку NH_3 . Електронна конфігурація атома азоту (порядковий номер у таблиці елементів дорівнює 7) в основному стані

є такою: $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$, тобто два електрони перебувають в $1s$ -стані, два електрони — в $2s$ -стані і три електрони — в $2p$ -стані. Саме ці електрони й відповідають за утворення хімічного зв'язку в молекулі NH_3 . Електронні стани характеризуються кутовим розподілом, який задається сферичними функціями $Y_{1,0}$, $Y_{1,1}$, $Y_{1,-1}$. Згідно з принципом суперпозиції, ми можемо утворити лінійні комбінації цих функцій і за вихідні стани взяти такі:

$$|p_x\rangle = \frac{Y_{1,-1} - Y_{1,1}}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \varphi \sin \theta,$$

$$|p_y\rangle = -\frac{Y_{1,-1} + Y_{1,1}}{i\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \varphi \sin \theta,$$

$$|p_z\rangle = Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta.$$

Ми вже обговорювали ці функції в §41. Максимальні значення вони набувають у напрямку осей x, y, z . Кожен електрон у цих станах може утворювати ковалентний зв'язок, або, як кажуть, спарюватись, з електроном іншого атома так само, як це відбувається в молекулі водню.

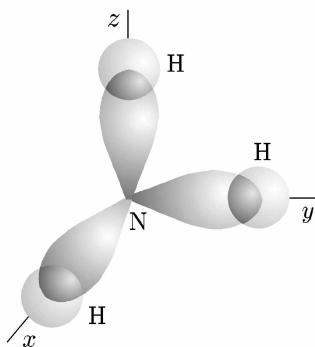


Рис. 71. Молекула аміаку.

У молекули аміаку NH_3 ці три p -стани утворюють зв'язки з електронами трьох атомів водню. Хвильові функції, що описують ковалентні зв'язки, є відповідними лінійними комбінаціями атомних функцій, як і в молекулі водню. Електронні хмари на цих зв'язках витягнуті вздовж додатних напрямків осей x , y , z (див. рис. 71). Причому, як показує досвід, молекула аміаку справді має форму піраміди. Однак кути між напрямками цих зв'язків дорівнюють не 90° , а дещо більші ($\sim 107^\circ$) внаслідок міжелектронного відштовхування.

Отже, як бачимо, хімічні зв'язки мають таку властивість, як просторова напрямленість. Та чи інша структура молекули власне і визначається напрямленістю хімічних зв'язків. “Вгадування” відповідної лінійної комбінації хвильових функцій ґрунтується на понятті симетрії. Стійкість конфігурації молекули забезпечується мінімумом її повної енергії. Тут знову простежуємо зв'язок між принципом суперпозиції, симетрією та принципом мінімуму енергії.

Кількість можливих зв'язків, тобто неспарених електронів атома, називають його валентністю. Саме поняття валентності є досить не простим. Зокрема, валентність може набувати і дробових значень, як наприклад для рідкісноземельних елементів у ряді сполук.

У молекулі азоту N_2 маємо приклад кратності хімічних зв'язків. Перекривання хвильових функцій електронів різних атомів азоту вздовж одного з напрямків, де електронні хмари витягнуті назустріч одна одній (наприклад, це напрямок осі z), є сильним, що дає велике значення обмінної енергії. Цей зв'язок називають σ -зв'язком. У двох інших напрямках, перпендикулярних до σ -зв'язку, перекривання хвильових функцій є меншим. Це пов'язано з тим, що напрямки максимумів розподілу густини електронних хмар у цьому випадку (вздовж осей x та y) є паралельними один до одного. Отже, ці, як їх називають, π -зв'язки слабші порівняно з σ -зв'язком. Таким чином, у молекулі азоту один з потрійних зв'язків є сильним, два інші — слабшими. Часто це зображається хімічною формулою, де зв'язок позначається рискою (валентна риска): $\text{N} \equiv \text{N}$.

Розгляньмо ще ряд цікавих прикладів молекулярних утворень з участю атома вуглецю. Ізольований атом вуглецю має електронну конфігурацію $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$, яка відповідає двовалентному

атому. Однак вуглець у хімічних сполуках виявляє валентність, яка дорівнює чотирьом. Це означає, що один із s -електронів вуглецю переходить у збуджений p -стан і ми маємо електронну конфігурацію $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$, яка дозволяє одному s -електрону і трьом p -електронам утворювати хімічні зв'язки. Причому збільшення енергії атома при переході електрона із s -стану в збуджений p -стан компенсується пониженням повної енергії при утворенні атомами хімічного зв'язку в сполуках. Із цих чотирьох функцій $|s\rangle$, $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, $|p_z\rangle$ можна утворювати лінійні комбінації, які й будуть забезпечувати мінімум енергії у сполуках. Нагадаємо, що $|s\rangle = Y_{0,0} = 1/\sqrt{4\pi}$. Така процедура називається sp^3 -гібридизацією електронних станів. Утворимо ці лінійні комбінації так, щоб імовірності перебування електрона в кожному з нових станів були однаковими.

Тут потрібно зробити зауваження принципового характеру. Згідно з принципом суперпозиції, ми повинні утворювати лінійні комбінації з повних хвильових функцій, а не лише з їхніх кутових складових. Тобто функції $|s\rangle$, $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, $|p_z\rangle$ потрібно домножувати на відповідні радіальні хвильові функції. Якщо радіальні функції є однаковими (наприклад, утворюємо лінійні комбінації лише з p -станів), то виносимо їх як спільний множник за дужки, і залишаються лінійні комбінації тільки з кутових частин $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$. Надалі, не вводячи нових позначень, під величинами $|s\rangle$, $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, $|p_z\rangle$ розуміємо повні хвильові функції, тобто добуток їх кутових частин на відповідні радіальні функції. Наприклад, замість запису $|2p_x\rangle$ пишемо просто $|p_x\rangle$ і пам'ятаємо, що це є добуток виписаної вище лінійної комбінації сферичних функцій $Y_{1,-1}(\theta, \varphi)$ та $Y_{1,1}(\theta, \varphi)$ на радіальну функцію $R_{2,1}(r)$.

Після цих зауважень переходимо до утворення гібридизаційних станів. Наприклад, перший новий стан

$$|1\rangle = C(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle).$$

Унаслідок того, що s - та p -стани є ортогональними між собою,

$$\langle s|p_x\rangle = 0, \quad \langle p_x|p_y\rangle = 0,$$

$$\langle s|p_y\rangle = 0, \quad \langle p_x|p_z\rangle = 0,$$

$$\langle s|p_z\rangle = 0, \quad \langle p_y|p_z\rangle = 0,$$

з умови нормування $\langle 1|1\rangle = 1$ знаходимо $C = 1/2$. Наступну функцію $|2\rangle$ підберемо так, щоб вона мала ті ж властивості й була ортогональною до $|1\rangle$:

$$|2\rangle = \frac{1}{2} \left(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle \right).$$

Легко переконатись, що $\langle 1|2\rangle = 0$. Наступні дві функції $|3\rangle$ та $|4\rangle$ знайдемо, використовуючи дві можливості: перший раз поміняємо місцями знак “+” перед $|p_z\rangle$ із знаком “-” перед $|p_y\rangle$, а другий раз із знаком “-” перед $|p_x\rangle$. Остаточно чотири ортонормованих стани мають такий вигляд:

$$|1\rangle = \frac{1}{2} \left(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle \right),$$

$$|2\rangle = \frac{1}{2} \left(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle \right),$$

$$|3\rangle = \frac{1}{2} \left(|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle \right),$$

$$|4\rangle = \frac{1}{2} \left(|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle \right).$$

Визначимо напрямки зв’язків, що утворюються на базі цих станів. Оскільки $|s\rangle$ -стан є сферично-симетричним, то напрямки визначаються знаками біля $|p\rangle$ -станів. Перший стан $|1\rangle$ характеризується максимумом у напрямку діагоналі першого октанта, утвореного осями (x, y, z) , другий стан $|2\rangle$ — у напрямку діагоналі октанта, що утворений осями $(-x, -y, z)$. Стан $|3\rangle$ напрямлений уздовж діагоналі октанта $(-x, y, -z)$, а стан $|4\rangle$ — по діагоналі октанта $(x, -y, -z)$. Максимуми розподілу електронних хмар утворюють тетрадричну структуру. Тобто якщо в центр тетраедра помістити атом вуглецю, то максимуми густин електронних хмар напрямлені до вершин тетраедра. Тому чотири хвильові функції $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle$ називають тетраедрними орбіталями. Якщо “під’єднати” до кожного з чотирьох електронів на цих орбіталях по електрону від атомів водню, то отримаємо молекулу метану CH_4 (див. рис. 72). Таку ж структуру мають молекули CCl_4 та $\text{C}(\text{CN}_3)_4$. Ці ж орбіталі утворюють хімічний зв’язок у молекулах

фреону. Оскільки тут нас цікавить питання напрямленості хімічних зв'язків, то радіальний розподіл не обговорюємо.

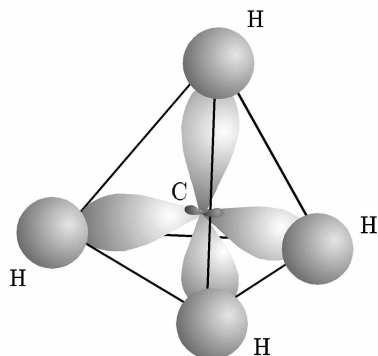


Рис. 72. Молекула метану.

Інші лінійні комбінації $|s\rangle$ - та $|p\rangle$ -станів мінімізують енергію в молекулі етилену C_2H_4 . Цю молекулу ми вже досліджували під час вивчення принципу суперпозиції в Прикладі 3 з §3. Читачеві корисно буде повернутись до нього. В етилені гібридизується $|s\rangle$ - та лише дві $|p\rangle$ -орбіталі, а не три, як це було в попередньому випадку. Нехай це будуть $|p_x\rangle$ - та $|p_y\rangle$ -орбіталі. Утворимо з них та з $|s\rangle$ -орбіталі три нові функції, які описують розподіл електронної густини з максимумами в площині xOy і утворюють між собою кути в 120° , як зображено на рис. 73.

Утворимо стани згідно з рисунком:

$$|1\rangle = A(C_1|s\rangle + |p_x\rangle),$$

$$|2\rangle = B(C_2|s\rangle - |p_x\rangle \cos 60^\circ + |p_y\rangle \cos 30^\circ),$$

$$|3\rangle = C(C_3|s\rangle - |p_x\rangle \cos 60^\circ - |p_y\rangle \cos 30^\circ).$$

З урахуванням умов нормування цих функцій

$$\langle 1|1\rangle = 1, \quad \langle 2|2\rangle = 1, \quad \langle 3|3\rangle = 1$$

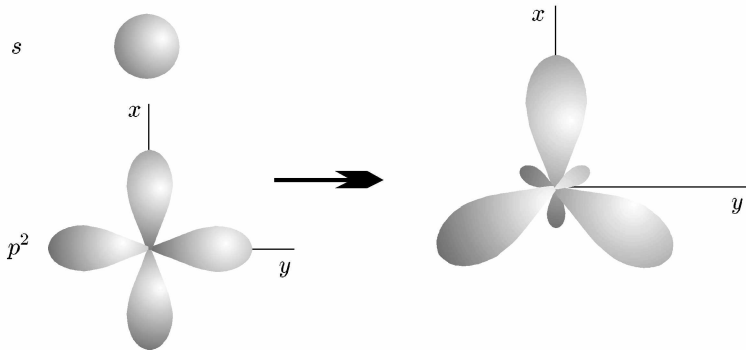


Рис. 73. sp^2 -гібридизація в молекулі етилену.

отримаємо вирази для сталих нормування A , B , C через C_1 , C_2 , C_3 :

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{C_1^2 + 1}} (C_1|s\rangle + |p_x\rangle),$$

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{C_2^2 + 1}} \left(C_2|s\rangle - \frac{1}{2}|p_x\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|p_y\rangle \right),$$

$$|3\rangle = \frac{1}{\sqrt{C_3^2 + 1}} \left(C_3|s\rangle - \frac{1}{2}|p_x\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|p_y\rangle \right).$$

Не втрачаючи загальності розгляду, уважаємо C_1 , C_2 , C_3 дійсними величинами.

Накладемо на ці стани умови ортогональності:

$$\langle 1|2\rangle = 0, \quad \langle 1|3\rangle = 0, \quad \langle 2|3\rangle = 0.$$

Із цих умов легко одержуємо відповідні рівняння для величин C_1 , C_2 , C_3 :

$$C_1 C_2 - \frac{1}{2} = 0,$$

$$C_1 C_3 - \frac{1}{2} = 0,$$

$$C_2 C_3 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 - \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 = 0.$$

Із перших двох рівнянь цієї системи знаходимо, що $C_2 = C_3$, з останніх двох — $C_1 = C_2$. Отже, $C_1 = C_2 = C_3 = \pm 1/\sqrt{2}$. Фіксуємо знак “+”. Остаточно, приєднуючи стан $|4\rangle = |p_z\rangle$, отримуємо орбіталі sp^2 -гібридизації:

$$|1\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} |s\rangle + |p_x\rangle \right),$$

$$|2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} |s\rangle - \frac{1}{2} |p_x\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |p_y\rangle \right),$$

$$|3\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} |s\rangle - \frac{1}{2} |p_x\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} |p_y\rangle \right),$$

$$|4\rangle = |p_z\rangle.$$

Перші три орбіталі лежать у площині, що є перпендикулярною до напрямку орбіталі $|4\rangle$.

При утворенні молекули C_2H_4 атоми водню під’єднуються до орбіталей $|2\rangle$, $|3\rangle$ атомів вуглецю. Орбіталі $|1\rangle$ атомів вуглецю сильно перекриваються і утворюють σ -зв’язок. Перекриття станів $|4\rangle$ утворює π -зв’язок між атомами. Саме такий набір орбіталей мінімізує енергію цієї молекули, що й пояснює її просторову структуру.

Прикладом потрійного зв’язку між атомами, крім розглянутого вище в молекулі N_2 , є молекула ацетилену C_2H_2 , структурна формула така:



У цьому випадку маємо sp -гібридизацію, коли утворюється лінійна комбінація з хвильових функцій $|s\rangle$ - та одного з $|p\rangle$ -станів.

Нехай це буде $|p_x\rangle$ -стан. Легко знаходимо чотири ортонормовані орбіталі:

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle + |p_x\rangle),$$

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle - |p_x\rangle),$$

$$|3\rangle = |p_y\rangle,$$

$$|4\rangle = |p_z\rangle.$$

Стан $|1\rangle$ має максимум розподілу електронної густини в додатному напрямку осі x , стан $|2\rangle$ — у від'ємному. При утворенні молекули C_2H_2 атоми водню вступають у зв'язок з атомами вуглецю через стани $|2\rangle$. Стани $|1\rangle$ атомів вуглецю, перекриваючись, утворюють сильний σ -зв'язок, а перпендикулярні до нього два π -зв'язки утворені перекриттям станів $|3\rangle$ та $|4\rangle$ одного з атомів вуглецю із цими ж станами іншого атома вуглецю.

Такі цікаві молекули, як бензол, бутадієн та інші, ми розглядали в попередніх розділах та прикладах до них. Тепер читачеві було б повчально повернутись до цих прикладів. Характери одинарних та подвійних зв'язків у них є такими ж, як у щойно розглянутих молекулах.

На цьому ми завершимо аналіз властивостей хімічного зв'язку. Зазначимо лише, що існують й інші типи міжатомних зв'язків. Йонний зв'язок між атомами реалізується, коли розподіл електронної густини в системі відповідає переходові електрона від одного атома до іншого. Він утворюється внаслідок кулонівського притягання між різнойменними йонами. Прикладом цього є молекула кухонної солі $NaCl$. Узагалі кажучи, різку межу між ковалентним та йонним зв'язком установити неможливо. Завжди є деякий ступінь йонності зв'язку, який, між іншим, вимірюють спектральним методом, що ґрунтується на явищі ядерного квадрупольного резонансу (див. §38).

У металах зв'язок між йонами, які “занурені” в електронну рідину (електронний газ), є прикладом металічного типу зв'язку. Тут кулонівське відштовхування між йонами на деяких характерних відстанях компенсується силами притягання, які виникають

унаслідок їх екранування електронною рідиною. Це екранування є колективним багаточастинковим ефектом і залежить від густини електронної підсистеми, а характерні відстані і є тими рівноважними міжйонними відстанями, які реалізуються в кристалічних, аморфних та рідких металах.

Вандерваальсівський тип зв'язку між атомами ми розглянемо докладно в наступному параграфі.

Ще один тип зв'язку — водневий. Прикладом речовини, де він реалізується, є вода. У молекулі H_2O частина електронної хмари водню зміщена до кисню і таким чином частково “оголений” протон може притягуватись до електронегативного кисню іншої молекули. Водневий зв'язок має особливо велике значення в хімії білка і процесах обміну в живих організмах.

§ 90. Сили Ван дер Ваальса

Розглянемо два нейтральні атоми A і B із зарядами ядер Z_A і Z_B . Гамільтоніан такої системи складається із суми гамільтоніанів ізольованих атомів \hat{H}_A та \hat{H}_B та енергії кулонівської взаємодії U ядра та електронів атома A з усіма частинками атома B :

$$\hat{U} = \frac{Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} + \sum_{i=1}^{Z_A} \sum_{j=1}^{Z_B} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_A + \mathbf{r}_{Ai} - \mathbf{R}_B - \mathbf{r}_{Bj}|} - \sum_{i=1}^{Z_A} \frac{Z_B e^2}{|\mathbf{R}_A + \mathbf{r}_{Ai} - \mathbf{R}_B|} - \sum_{j=1}^{Z_B} \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B - \mathbf{r}_{Bj}|}.$$

Тут \mathbf{R}_A , \mathbf{R}_B — координати ядер атомів A та B ; \mathbf{r}_{Ai} , \mathbf{r}_{Bj} — радіус-вектори i -го електрона атома A і j -го електрона атома B відносно своїх ядер: $\mathbf{r}_{Ai} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A$, $\mathbf{r}_{Bj} = \mathbf{r}_j - \mathbf{R}_B$. Електрони в атомі A нумеруємо індексом i , а в атомі B — індексом j . Перший доданок в операторі \hat{U} зображає енергію кулонівського відштовхування між ядрами. Другий доданок — це енергія відштовхування між електронами атома A та електронами атома B . Третій доданок є енергією притягання електронів атома A ядром атома B . Нарешті останній доданок — це енергія притягання електронів атома B ядром атома A . Таким чином, оператор \hat{U} описує енергію між-атомної взаємодії.

Ми поставимо собі за мету розрахувати енергію взаємодії між атомами залежно від відстані між ними. Будемо розглядати оператор \hat{U} як збурення, уважаючи гамільтоніаном нульової задачі оператор $\hat{H}_A + \hat{H}_B$, а хвильовою функцією нульового наближення — добуток хвильових функцій атомів A та B . Знайдемо поправки до енергій атомів методом стандартної теорії збурень. Спочатку зробимо деякі прості перетворення в операторі \hat{U} . Використовуючи оператор зміщення, запишемо вираз під сумами в другому доданку в \hat{U} так:

$$e^{\mathbf{r}_{Ai}\nabla} e^{-\mathbf{r}_{Bj}\nabla} \frac{1}{R} = \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{Ai} - \mathbf{r}_{Bj}|},$$

де радіус-вектор міжатомної взаємодії $\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$, а в операторі градієнта похідні беруться за компонентами вектора \mathbf{R} . Подібно виписуємо й наступні доданки оператора \hat{U} . У результаті

$$\hat{U} = \sum_{i=1}^{Z_A} \sum_{j=1}^{Z_B} (e^{\mathbf{r}_{Ai}\nabla} - 1) (e^{-\mathbf{r}_{Bj}\nabla} - 1) \frac{e^2}{R}.$$

Якщо ввести оператори зарядів

$$\hat{Q}_A = e \sum_{i=1}^{Z_A} (e^{\mathbf{r}_{Ai}\nabla} - 1),$$

тоді вираз для енергії міжатомної взаємодії набуває компактного вигляду

$$\hat{U} = \hat{Q}_A \hat{Q}_B^+ \frac{1}{R}.$$

Формальний розклад експоненти в ряд у виразах для \hat{Q}_A, \hat{Q}_B породжує оператори дипольних, квадрупольних і вищих мультипольних моментів:

$$\hat{Q}_A = (\mathbf{d}^A \nabla) + \dots,$$

де оператор дипольного моменту

$$\mathbf{d}^A = e \sum_{i=1}^{Z_A} \mathbf{r}_{Ai}.$$

Випишемо тепер ряд теорії збурень для повної енергії атомів, що знаходяться в основному стані:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$$

Енергія нульового наближення складається із суми енергій основних станів атомів E_0^A та E_0^B :

$$E^{(0)} = E_0^A + E_0^B.$$

Перша поправка

$$E^{(1)} = \langle 0 | \hat{U} | 0 \rangle$$

розраховується на хвильовій функції нульового наближення основного стану системи $|0\rangle = |0_A\rangle|0_B\rangle$, де $|0_A\rangle$, $|0_B\rangle$ — хвильові функції основного стану ізольованих атомів. Унаслідок того, що середні значення дипольного моменту атома в основному стані дорівнюють нулеві $\langle 0_A | \mathbf{d}^A | 0_A \rangle = 0$, $\langle 0_B | \mathbf{d}^B | 0_B \rangle = 0$, то перша поправка $E^{(1)} = 0$. Тому необхідно розрахувати другу поправку. Випишемо для неї загальний вираз:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m(n \neq m)} \frac{|U_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

тут $n = (n_A, n_B)$, $m = (m_A, m_B)$ — квантові числа, що нумерують стани системи двох атомів, де n_A, m_A та n_B, m_B — квантові числа для ізольованих атомів, U_{mn} — матричний елемент оператора \hat{U} . Друга поправка для енергії основного стану, якщо в явній формі розписати матричний елемент

$$U_{m0} = \langle m | \hat{U} | 0 \rangle = \langle m_A | \hat{Q}_A | 0_A \rangle \langle m_B | \hat{Q}_B^+ | 0_B \rangle \frac{1}{R},$$

має такий вигляд:

$$E_0^{(2)} = \sum_{m_A, m_B} \frac{|\langle m_A | \hat{Q}_A | 0_A \rangle \langle m_B | \hat{Q}_B^+ | 0_B \rangle \frac{1}{R}|^2}{E_0^A - E_{m_A}^A + E_0^B - E_{m_B}^B}.$$

Оскільки різниця енергій, яка входить у знаменник виразу для $E_0^{(2)}$, має від'ємний знак:

$$E_0^{(0)} - E_m^{(0)} = E_0^A - E_{m_A}^A + E_0^B - E_{m_B}^B < 0,$$

то друга поправка до енергії основного стану є від'ємною величиною. Це означає, що взаємодія між атомами, яка описується поправкою $E_0^{(2)}$, має характер притягання.

Розгляньмо випадок, коли беремо до уваги лише дипольний момент в операторах зарядів:

$$\langle m_A | \hat{Q}_A | 0_A \rangle = \langle m_A | \mathbf{d}^A | 0_A \rangle \nabla, \quad \langle m_B | \hat{Q}_B^+ | 0_B \rangle = -\langle m_B | \mathbf{d}^B | 0_B \rangle \nabla.$$

У цьому наближенні після простих обчислень отримуємо

$$E^{(2)} = -\frac{\text{const}}{R^6},$$

$$\text{const} = \sum_{m_A, m_B} \frac{|3(\mathbf{d}_{m_A,0}^A \mathbf{n})(\mathbf{d}_{m_B,0}^B \mathbf{n}) - (\mathbf{d}_{m_A,0}^A \mathbf{d}_{m_B,0}^B)|^2}{E_{m_A}^A - E_0^A + E_{m_B}^B - E_0^B},$$

$$\mathbf{d}_{m_A,0}^A = \langle m_A | \mathbf{d}^A | 0_A \rangle, \quad \mathbf{d}_{m_B,0}^B = \langle m_B | \mathbf{d}^B | 0_B \rangle,$$

де одиничний вектор $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$, причому $\text{const} > 0$.

Знайдений вираз для енергії міжатомного притягання називають енергією вандерваальсівської взаємодії. Як бачимо, на противагу обмінним взаємодіям, сили притягання Ван дер Ваальса, що, за означенням, дорівнюють градієнтови від $E^{(2)}$, взятому зі знаком “-”, спадають за степеневим законом $\sim 1/R^7$. Вони приводять до виникнення від'ємних значень на кривих потенціальної енергії взаємодії між атомами, які не утворюють стійких молекул. Ці потенціальні ями є мілкими і розташовані на віддальх, які є значно більшими, ніж міжатомні відстані в стійких молекулах. Зокрема для атомарного поляризованого водню, про який йшлося у відступі до §87, потенціальна яма глибиною $\sim 5^\circ\text{K}$ розташована на відстані між атомами $\sim 4 \text{ \AA}$.

Знайдемо оцінку зверху і знизу величини const для взаємодії між двома атомами водню. Для цього знаменник у виразі для const замінимо його найменшим значенням $3e^2/4a_B$ і найбільшим — e^2/a_B . При цьому чисельник після підсумовування за проміжними станами згортається до середнього за основним станом від квадрата величини $[3(\mathbf{d}^A \mathbf{n})(\mathbf{d}^B \mathbf{n}) - (\mathbf{d}^A \mathbf{d}^B)]$. Якщо спрямувати вісь z уздовж \mathbf{n} , то це середнє дорівнює $e^4 \langle (2z_A z_B - x_A x_B -$

$y_A y_B)^2\rangle = e^4(4\langle z_A^2\rangle\langle z_B^2\rangle + \langle x_A^2\rangle\langle x_B^2\rangle + \langle y_A^2\rangle\langle y_B^2\rangle) = 6e^2 a_B^4$, оскільки $\langle x_A^2\rangle = \dots = \langle z_B^2\rangle = a_B^2$. Отже, маємо $6e^2 a_B^5 < \text{const} < 8e^2 a_B^5$. Точний розрахунок дає: $\text{const} \simeq 6.5e^2 a_B^5$. Для двох атомів гелію $\text{const} \simeq 1.6e^2 a_B^5$.

Зазначимо, що саме сили Ван дер Ваальса є відповідальними за скраплення газу з нейтральних атомів і утворення стійкого рівноважного рідкого стану з від'ємним значенням повної енергії.

Важливим випадком міжатомної взаємодії є так звана резонансна взаємодія. Вона виникає в системі однакових атомів, частина з яких перебуває в основному, а частина в збудженому станах. Для випадку двох атомів, один з яких є в основному стані ψ_0 , а інший у збудженому — ψ_n , хвильова функція системи $\psi(1, 2)$, унаслідок виродження, є в нульовому наближенні лінійною комбінацією добутків хвильових функцій:

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(1)\psi_n(2) \pm \psi_0(2)\psi_n(1)].$$

У цьому випадку поправка до енергії нульового наближення виникає вже в першому порядку теорії збурень, і отже, вона є пропорційною до $1/R^3$, а не до $1/R^6$, як для сил Ван дер Ваальса.

§ 91. Бозе-рідина

Дослідимо квантові стани багаточастинкової системи, яка складається з N тотожних безспінових бозе-частинок маси m кожна і з декартовими координатами $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ в об'ємі V . Гамільтоніан такої системи дорівнює сумі кінетичної енергії всіх частинок та їх потенціальної енергії, яку візьмемо як суму енергій попарних міжчастинкових взаємодій $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$, $(i, j) = 1, \dots, N$:

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

тут $\hat{\mathbf{p}}_j = -i\hbar\nabla_j$ — оператор імпульсу j -ої частинки. На основі цієї моделі вивчають властивості такої багатобозонної системи як рідкий ${}^4\text{He}$. Рідкий гелій — квантова рідина, яка є цікавим об'єктом фізичних досліджень, оскільки тут квантовомеханічні принципи,

що визначають поведінку частинок мікросвіту, яскраво виявляють себе в макроскопічних масштабах. Квантовомеханічні закономірності стають визначальними, якщо довжина хвилі де Бройля співмірна і більша за характерні просторові масштаби, якими в рідині є середня відстань між частинками.

Рідкий ${}^4\text{He}$ є бозе-рідиною, оскільки його атоми — бозе-частинки. Рідкий ${}^3\text{He}$ є фермі-рідиною, тому що його атоми — ферміони. Властивості цих рідин радикально відрізняються між собою. Далі мова йтиме саме про ${}^4\text{He}$. Ця унікальна бозе-рідина виявляє при низьких температурах незвичайну здатність протікати крізь тонкі капіляри без тертя — так зване явище надплинності, що є прямим наслідком квантовомеханічного принципу тотожності частинок. Це явище, як і багато інших цікавих властивостей рідкого ${}^4\text{He}$, можна вивчати, якщо знайти його енергетичний спектр та хвильові функції.

Отже, нашим завданням є розв'язати стаціонарне рівняння Шредингера з цим гамільтоніаном, тобто знайти його власні значення та власні функції. З цією метою розкладемо двочастинкову потенціальну енергію в ряд Фур'є:

$$\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \nu_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = \frac{\nu_0}{V} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \nu_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)},$$

$$\nu_{\mathbf{k}} = \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Phi(R) d\mathbf{R},$$

і запишемо гамільтоніан нашої системи так:

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m} + \frac{N(N-1)}{2V} \nu_0 + \frac{N}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \nu_{\mathbf{k}} (\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - 1),$$

де величина

$$\rho_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}, \quad \mathbf{k} \neq 0$$

є коефіцієнтом Фур'є флюктуації густини частинок. Справді, за означенням, густина частинок системи в деякій точці простору \mathbf{r}

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j),$$

а середня густина дорівнює N/V . Отже, флюктуація густини частинок $\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - N/V$, а її коефіцієнт Фур'є

$$\begin{aligned}\Delta n_{\mathbf{k}} &= \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \Delta n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left[\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) - \frac{1}{V} \right] d\mathbf{r} \\ &= \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} - N\delta_{\mathbf{k},0} = \sqrt{N}\rho_{\mathbf{k}}, \quad \mathbf{k} \neq 0,\end{aligned}$$

і очевидно, $\Delta n_{\mathbf{k}} = 0$, $\mathbf{k} = 0$.

Як ми знаємо, хвильові функції системи тотожних бозе-частинок є симетричними функціями стосовно перестановок їх координат $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Бачимо, що величини $\rho_{\mathbf{k}}$ також є симетричними щодо цих перестановок. Це наптовхує на думку взяти величини $\rho_{\mathbf{k}}$ за змінні, від яких залежатимуть хвильові функції системи, і отже, розв'язки рівняння Шредингера не потребуватимуть додаткової операції симетризації — ми з самого початку будемо знаходити їх на класі симетричних функцій. Крім того, потенціальна енергія має квадратичну залежність від змінних $\rho_{\mathbf{k}}$ і можна очікувати, що в $\rho_{\mathbf{k}}$ -представленні ми будемо мати гамільтоніан сукупності осциляторів, що значно спростить розв'язок поставленої задачі.

Записати оператор кінетичної енергії в гамільтоніані \hat{H} через змінні $\rho_{\mathbf{k}}$, тобто перейти до $\rho_{\mathbf{k}}$ -представлення, нескладно. Справді, за стандартною схемою переходимо від диференціювання за змінними $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ до диференціювання за $\rho_{\mathbf{k}}$ і маємо

$$\begin{aligned}\nabla_j &= \sum_{\mathbf{k} \neq 0} (\nabla_j \rho_{\mathbf{k}}) \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} = - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{i\mathbf{k}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}}{\sqrt{N}} \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}}, \\ \nabla_j^2 &= \nabla_j \sum_{\mathbf{k} \neq 0} (\nabla_j \rho_{\mathbf{k}}) \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \\ &= - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\mathbf{k}^2 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}}{\sqrt{N}} \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{i\mathbf{k}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}}{\sqrt{N}} \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \nabla_j\end{aligned}$$

$$= - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{k^2 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}}{\sqrt{N}} \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{\mathbf{k}' \neq 0} \frac{(\mathbf{k}\mathbf{k}')}{\sqrt{N}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}_j} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{\mathbf{k}'}}$$

або, виділяючи члени з $\mathbf{k} + \mathbf{k}' = 0$ окремо, знаходимо

$$\begin{aligned} \nabla_j^2 &= - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{k^2}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} k^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{-\mathbf{k}}} \\ &- \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} \sum_{\substack{\mathbf{k}' \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} \frac{(\mathbf{k}\mathbf{k}')}{N} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}_j} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{\mathbf{k}'}}. \end{aligned}$$

Підставляючи цей вираз у гамільтоніан \hat{H} і беручи до уваги означення величини $\rho_{\mathbf{k}}$, маємо:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left(\rho_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} - \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{-\mathbf{k}}} \right) \\ &+ \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} \sum_{\substack{\mathbf{k}' \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} \frac{\hbar^2 (\mathbf{k}\mathbf{k}')}{2m\sqrt{N}} \rho_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{\mathbf{k}'}} \\ &+ \frac{N(N-1)}{2V} \nu_0 + \frac{N}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \nu_{\mathbf{k}} (\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - 1). \end{aligned}$$

Перше, що впадає тут у вічі, це те, що гамільтоніан у $\rho_{\mathbf{k}}$ -представленні є неермітовим — перший доданок у перших круглих дужках. Це й не дивно, оскільки перехід від декартових координат $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ до змінних $\rho_{\mathbf{k}}$ не є унітарним. Це очевидно хоча б з того, що кількість декартових змінних дорівнює DN (D — вимірність простору), а кількість $\rho_{\mathbf{k}}$ -змінних є безмежною, тому що, як ми знаємо, кожна з компонент вектора \mathbf{k} (який нумерує величини $\rho_{\mathbf{k}}$) перебігає безмежну кількість значень, кратних до $2\pi/L$, $L^D = V$. Отже, серед змінних $\rho_{\mathbf{k}}$ є зайві. Вивчимо докладніше це питання⁸.

⁸Уперше цей метод “зайвих змінних” застосували до розв’язку рівняння Шредингера М. Боголюбов і Д. Зубарев у 1955 році (ЖЭТФ, 1955, **28**, с. 129).

Насамперед, як видно з означення, змінні $\rho_{\mathbf{k}}$ є комплексними величинами:

$$\rho_{\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}}^c - i\rho_{\mathbf{k}}^s,$$

$$\rho_{\mathbf{k}}^c = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_j),$$

$$\rho_{\mathbf{k}}^s = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^N \sin(\mathbf{k}\mathbf{r}_j),$$

причому їхні дійсні та уявні частини змінюються в межах від $(-\sqrt{N})$ до \sqrt{N} . Далі, оскільки маємо умову, що $\rho_{\mathbf{k}}^* = \rho_{-\mathbf{k}}$, тобто $\rho_{\mathbf{k}}^c = \rho_{-\mathbf{k}}^c$, $\rho_{\mathbf{k}}^s = -\rho_{-\mathbf{k}}^s$, то змінні з певним значенням індексу \mathbf{k} збігаються з точністю до знака зі змінними, які мають індекс $(-\mathbf{k})$. Це означає, що потрібно враховувати лише величини $\rho_{\mathbf{k}}$ з індексами \mathbf{k} з півпростору їх можливих значень. Але й цих змінних забагато. Тому перехід до $\rho_{\mathbf{k}}$ -представлення повинен відбуватись із деякою ваговою функцією J , що залежить від величин $\rho_{\mathbf{k}}$ і ефективно зменшуватиме до потрібного рівня роль “зайвих” змінних $\rho_{\mathbf{k}}$, зокрема зробить рівними об’єми конфігураційного простору $\int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N = V^N$ та $\rho_{\mathbf{k}}$ -простору:

$$V^N = \prod'_{\mathbf{k} \neq 0} \int_{-\sqrt{N}}^{\sqrt{N}} d\rho_{\mathbf{k}}^c \int_{-\sqrt{N}}^{\sqrt{N}} d\rho_{\mathbf{k}}^s J,$$

інтегрування тут відбувається за дійсними й уявними частинами величин $\rho_{\mathbf{k}}$, причому до уваги беремо лише півпростір значень \mathbf{k} , що й позначено штрихом над символом добутку за \mathbf{k} . Можемо говорити про функцію J як про якобіан переходу від сукупності декартових координат $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ до сукупності $\rho_{\mathbf{k}}$ -змінних. Хвильові функції нашої системи ψ в $\rho_{\mathbf{k}}$ -представленні також нормуються з вагою:

$$\prod'_{\mathbf{k} \neq 0} \int_{-\sqrt{N}}^{\sqrt{N}} d\rho_{\mathbf{k}}^c \int_{-\sqrt{N}}^{\sqrt{N}} d\rho_{\mathbf{k}}^s J |\psi|^2 = 1.$$

Уведемо тепер шредингєрівські хвильові функції, які нормуємо вже без вагової функції, тобто “справжні” хвильові функції (див. § 2)

$$\bar{\psi} = \psi\sqrt{J},$$

$$\prod'_{\mathbf{k} \neq 0} \int_{-\sqrt{N}}^{\sqrt{N}} d\rho_{\mathbf{k}}^c \int_{-\sqrt{N}}^{\sqrt{N}} d\rho_{\mathbf{k}}^s |\bar{\psi}|^2 = 1.$$

Для цих нових функцій рівняння Шредингєра,

$$\hat{H}J^{-1/2}\bar{\psi} = EJ^{-1/2}\bar{\psi},$$

після множення зліва на $J^{1/2}$ є таким:

$$\hat{H}'\bar{\psi} = E\bar{\psi},$$

де новий гамільтоніан

$$\hat{H}' = J^{1/2}\hat{H}J^{-1/2}$$

вже повинен бути ермітовим у звичайному сенсі. Принагідно зауважимо, що таку ж процедуру ермітизації гамільтоніана частинки у представленні сферичних координат ми застосували в прикладі до §39, де знайдено гамільтоніан \hat{H}' і попутно обчислено якобіан переходу від декартових до сферичних координат.

Беручи до уваги $\rho_{\mathbf{k}}$ -представлення оператора \hat{H} , простими перетвореннями знаходимо явний вигляд гамільтоніана \hat{H}' :

$$\begin{aligned} \hat{H}' = & \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left(-\frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{-\mathbf{k}}} - \frac{1}{2} \rho_{\mathbf{k}} \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{-\mathbf{k}}} \right. \\ & \left. - \frac{1}{4} \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{-\mathbf{k}}} \right) + \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} \sum_{\mathbf{k}' \neq 0} \frac{\hbar^2 (\mathbf{k}\mathbf{k}')}{2m\sqrt{N}} \rho_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'} \end{aligned}$$

$$\times \left[\frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{\mathbf{k}'}} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{\mathbf{k}'}} + \frac{1}{4} \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}'}} \right] + \Delta \hat{K}$$

$$+ \frac{N(N-1)}{2V} \nu_0 + \frac{N}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \nu_{\mathbf{k}} (\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - 1),$$

де неермітова частина гамільтоніана, яка породжена оператором кінетичної енергії,

$$\Delta \hat{K} = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\hbar^2}{2m} \left[k^2 \left(\rho_{\mathbf{k}} + \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{-\mathbf{k}}} \right) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} (\mathbf{k}\mathbf{k}') \rho_{\mathbf{k} + \mathbf{k}'} \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}'}} \right] \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}}.$$

Для того, щоб гамільтоніан \hat{H}' був ермітовим, покладемо $\Delta \hat{K} = 0$ і звідси знайдемо рівняння, яке повинна задовольняти вагова функція J :

$$\rho_{\mathbf{k}} + \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{-\mathbf{k}}} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{\mathbf{k}' \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} \frac{(\mathbf{k}\mathbf{k}')}{k^2} \rho_{\mathbf{k} + \mathbf{k}'} \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}'}} = 0.$$

Разом із виписаною вище умовою рівності об'ємів конфігураційного простору та $\rho_{\mathbf{k}}$ -простору (умова нормування для J) це рівняння повністю визначає вагову функцію J .

Знайдене рівняння для $\ln J$ дає змогу значно спростити гамільтоніан \hat{H}' . Справді, враховуємо в \hat{H}' другий і третій доданки у квадратних дужках під знаком двох сум за \mathbf{k} та \mathbf{k}' й виконуємо прості вправи:

$$\sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k}' \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k}' \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} \frac{\hbar^2 (\mathbf{k}\mathbf{k}')}{2m\sqrt{N}} \rho_{\mathbf{k} + \mathbf{k}'} \left[\frac{1}{4} \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}'}} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{\mathbf{k}'}} \right]$$

$$= \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left(\frac{1}{4} \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \right) \sum_{\substack{\mathbf{k}' \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} \frac{\hbar^2 (\mathbf{k}\mathbf{k}')}{2m\sqrt{N}} \rho_{\mathbf{k} + \mathbf{k}'} \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}'}}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left(\frac{1}{4} \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \right) \left(\rho_{\mathbf{k}} + \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{-\mathbf{k}}} \right) \\
&= \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[\frac{1}{4} \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} \left(\rho_{\mathbf{k}} + \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{-\mathbf{k}}} \right) - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{-\mathbf{k}}} \right].
\end{aligned}$$

Друга рівність тут отримана завдяки рівнянню для $\ln J$. Підставляючи цей вираз у \hat{H}' , бачимо, що багато доданків взаємно скорочуються і в результаті:

$$\begin{aligned}
\hat{H}' &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[-\frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{-\mathbf{k}}} - \frac{1}{4} \rho_{\mathbf{k}} \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{\mathbf{k}}} - \frac{1}{2} \right] \\
&+ \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} \sum_{\mathbf{k}' \neq 0} \frac{\hbar^2 (\mathbf{k}\mathbf{k}')}{2m\sqrt{N}} \rho_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{\mathbf{k}'}} \\
&+ \frac{N(N-1)}{2V} \nu_0 + \frac{N}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \nu_{\mathbf{k}} (\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - 1).
\end{aligned}$$

Будемо розв'язувати рівняння для J методом послідовних наближень, формально приймаючи, що останній член у ньому із сумою за \mathbf{k}' є пропорційним деякому малому параметрові. В нульовому наближенні маємо:

$$\rho_{\mathbf{k}} + \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{-\mathbf{k}}} = 0.$$

Звідси, інтегруючи, одержуємо

$$\ln J = \ln C - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}},$$

C — стала, яку потрібно знайти з умови нормування для J .

У наступному наближенні підставляємо цей вираз $\ln J$ в останній доданок вихідного рівняння і знаходимо

$$\rho_{\mathbf{k}} + \frac{\partial \ln J}{\partial \rho_{-\mathbf{k}}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{\mathbf{k}' \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} \frac{(\mathbf{k}\mathbf{k}')}{k^2} \rho_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'} \rho_{-\mathbf{k}'} = 0.$$

Нехитрими перетвореннями легко показати, що останній доданок:

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{\mathbf{k}' \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} \frac{(\mathbf{k}\mathbf{k}')}{k^2} \rho_{\mathbf{k} + \mathbf{k}'} \rho_{-\mathbf{k}'} = -\frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}_1 \neq 0} \sum_{\substack{\mathbf{q}_2 \neq 0 \\ \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{k}}} \rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2}.$$

Справді, якщо в ньому зробити заміну змінної підсумовування \mathbf{k}' на $\mathbf{k}'' = -\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ і зауважити, що оскільки $(\mathbf{k}\mathbf{k}')/k^2 = -\mathbf{k}(\mathbf{k} + \mathbf{k}')/k^2 = -1 - (\mathbf{k}\mathbf{k}'')/k^2$, то він розпадається на два доданки, з яких другий знову дорівнює вихідному виразу зі знаком мінус. Звідси (з перепозначеннями $\mathbf{k}' = -\mathbf{q}_1$, $\mathbf{k}'' = -\mathbf{q}_2$) і випливає виписана рівність. Цього результату можна досягнути ще й так:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{\mathbf{k}' \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} \frac{(\mathbf{k}\mathbf{k}')}{k^2} \rho_{\mathbf{k} + \mathbf{k}'} \rho_{-\mathbf{k}'} \\ &= -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{\mathbf{q}_1 \neq 0 \\ \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{q}_2 \neq 0} \frac{(\mathbf{k}\mathbf{q}_2)}{k^2} \rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2} \\ &= -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{\mathbf{q}_1 \neq 0 \\ \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{q}_2 \neq 0} \frac{1}{2} \left[\frac{(\mathbf{k}\mathbf{q}_1)}{k^2} + \frac{(\mathbf{k}\mathbf{q}_2)}{k^2} \right] \rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2}, \end{aligned}$$

перша рівність тут — це очевидні переозначення, а другу отримуємо як півсуму симетризованого за \mathbf{q}_1 та \mathbf{q}_2 виразу. Оскільки квадратна дужка дорівнює одиниці, внаслідок того, що $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{k}$, то ми знову отримуємо попередню формулу. Підставляючи її в рівняння для $\ln J$ та інтегруючи його, маємо:

$$\ln J = \ln C - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} + \frac{1}{2 \cdot 3\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}_1 \neq 0} \sum_{\substack{\mathbf{q}_2 \neq 0 \\ \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = 0}} \sum_{\mathbf{q}_3 \neq 0} \rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2} \rho_{\mathbf{q}_3}.$$

Продовжуючи цей ітераційний процес із використанням нашого симетризаційного трику, остаточно знаходимо⁹:

$$\ln J = \ln C + \sum_{n \geq 2} \frac{(-)^{n-1}}{n(n-1)(\sqrt{N})^{n-2}} \sum_{\substack{\mathbf{q}_1 \neq 0 \\ \mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n = 0}} \dots \sum_{\substack{\mathbf{q}_n \neq 0 \\ \mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n = 0}} \rho_{\mathbf{q}_1} \dots \rho_{\mathbf{q}_n}.$$

Якщо звідси $\ln J$ підставити в останній вираз для гамільтоніана \hat{H}' , то остаточно знаходимо його явний вигляд:

$$\hat{H}' = \hat{H}'_0 + \Delta \hat{H}',$$

де

$$\begin{aligned} \hat{H}'_0 &= \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[-\frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}} + \frac{1}{4} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{2} \right] \\ &+ \frac{N(N-1)}{2V} \nu_0 + \frac{N}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \nu_{\mathbf{k}} (\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - 1), \\ \Delta \hat{H}' &= \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0}} \sum_{\mathbf{k}' \neq 0} \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} \mathbf{k}')}{2m \sqrt{N}} \rho_{\mathbf{k} + \mathbf{k}'} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{k}} \partial \rho_{\mathbf{k}'}} \\ &+ \sum_{n \geq 3} \frac{(-)^n}{4n(n-1)(\sqrt{N})^{n-2}} \\ &\times \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 \neq 0 \\ \mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n = 0}} \dots \sum_{\substack{\mathbf{k}_n \neq 0 \\ \mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n = 0}} \frac{\hbar^2}{2m} (k_1^2 + \dots + k_n^2) \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_n}. \end{aligned}$$

Оператор \hat{H}'_0 є, як ми й очікували, гамільтоніаном безмежної сукупності незв'язаних між собою гармонічних осциляторів, які описують коливання густини частинок системи. Оператор $\Delta \hat{H}'$ представляє внесок від ангармонічності цих коливань, причому, якщо

⁹Цікаво, що цей ряд неважко формально підсумувати (записуючи умову $\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n = 0$ інтегральним зображенням символу Кронекера) і подати його компактним виразом. Залишаємо це читачам.

другий доданок у ньому — звичні нам “кубічні” та вищі ангармонізми, то перший є своєрідним ангармонізмом, оскільки він квадратичний за “імпульсами” $\partial/\partial\rho_{\mathbf{k}}$ і лінійний за “координатами” $\rho_{\mathbf{k}}$.

Надалі зосередимо нашу увагу на обчисленні власних значень і власних функцій гамільтоніана \hat{H}'_0 , а оператор ангармонізмів $\Delta\hat{H}'$ не будемо брати до уваги. Внесок ангармонічних членів можна розраховувати методами стандартної теорії збурень. Розв'язок задачі з гамільтоніаном \hat{H}'_0 легко знайдемо, користуючись результатами §§21, 22. Ситуація аналогічна до процедури квантування вільного електромагнітного поля. У зв'язку з цим робимо лише відповідні перепозначення і враховуємо, що актуальними змінними є величини $\rho_{\mathbf{k}}^c$ та $\rho_{\mathbf{k}}^s$, індекси яких набувають значень лише з півпростору всіх можливих значень \mathbf{k} . Далі, оскільки

$$\rho_{\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}}^c - i\rho_{\mathbf{k}}^s, \quad \rho_{-\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}}^c + i\rho_{\mathbf{k}}^s,$$

то

$$\rho_{\mathbf{k}}^c = \frac{1}{2}(\rho_{\mathbf{k}} + \rho_{-\mathbf{k}}), \quad \rho_{\mathbf{k}}^s = \frac{i}{2}(\rho_{\mathbf{k}} - \rho_{-\mathbf{k}}),$$

$$\frac{\partial}{\partial\rho_{\mathbf{k}}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial\rho_{\mathbf{k}}^c} + i \frac{\partial}{\partial\rho_{\mathbf{k}}^s} \right), \quad \frac{\partial}{\partial\rho_{-\mathbf{k}}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial\rho_{\mathbf{k}}^c} - i \frac{\partial}{\partial\rho_{\mathbf{k}}^s} \right)$$

і гамільтоніан

$$\begin{aligned} \hat{H}'_0 &= \sum'_{\mathbf{k} \neq 0} \left[-\frac{\hbar^2 k^2}{4m} \left(\frac{\partial^2}{\partial\rho_{\mathbf{k}}^c{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial\rho_{\mathbf{k}}^s{}^2} \right) \right. \\ &+ \left. \left(\frac{\hbar^2 k^2}{4m} + \frac{N}{V}\nu_k \right) (\rho_{\mathbf{k}}^c{}^2 + \rho_{\mathbf{k}}^s{}^2) \right] \\ &+ \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{4m} + \frac{N}{2V}\nu_k \right), \end{aligned}$$

штрих біля першої суми за \mathbf{k} означає, що підсумовування за \mathbf{k} йде лише в півпросторі значень \mathbf{k} . Уведемо тепер частоту осцилятора

ω_k та його масу m_k такі, щоб множники біля квадратів змінних та других похідних відповідали гармонічному осцилятору

$$\frac{m_k \omega_k^2}{2} = \frac{\hbar^2 k^2}{4m} + \frac{N}{V} \nu_k,$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_k} = \frac{\hbar^2 k^2}{4m}.$$

Звідси

$$m_k = 2m/k^2, \quad \omega_k = \frac{\hbar k^2}{2m} \alpha_k, \quad \alpha_k = \sqrt{1 + \frac{2N}{V} \nu_k / \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}.$$

Продовжуючи аналогію з гармонічним осцилятором, уведемо знерозмірену координату

$$\xi_{\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}} / \sqrt{\frac{\hbar}{m_k \omega_k}} = \sqrt{\alpha_k} \rho_{\mathbf{k}},$$

через яку й запишемо гамільтоніан \hat{H}'_0 :

$$\hat{H}'_0 = \sum'_{\mathbf{k} \neq 0} \hbar \omega_k \left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi_{\mathbf{k}}^2} + \xi_{\mathbf{k}}^2 \right) + \sum'_{\mathbf{k} \neq 0} \hbar \omega_k \left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi_{\mathbf{k}}^2} + \xi_{\mathbf{k}}^2 \right) + \frac{N(N-1)}{2V} \nu_0 - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{4m} + \frac{N}{2V} \nu_k \right).$$

Маємо гамільтоніан двох безмежних сукупностей гармонічних осциляторів або одну сукупність двовимірних осциляторів (це відповідає дійсній та уявній частинам $\rho_{\mathbf{k}}$). Уведемо тепер два “сорті” операторів породження і знищення, як це було зроблено в §22,

$$\hat{b}_{\mathbf{k},\mu}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi_{\mathbf{k}}^\mu - \frac{d}{d\xi_{\mathbf{k}}^\mu} \right),$$

$$\hat{b}_{\mathbf{k},\mu} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi_{\mathbf{k}}^\mu + \frac{d}{d\xi_{\mathbf{k}}^\mu} \right),$$

$\mu = (c, s)$ з переставними співвідношеннями

$$\hat{b}_{\mathbf{k},\mu} \hat{b}_{\mathbf{k},\mu}^+ - \hat{b}_{\mathbf{k},\mu}^+ \hat{b}_{\mathbf{k},\mu} = 1,$$

а всі решта можливі комутатори дорівнюють нулевi. Гамiльтонiан

$$\begin{aligned} \hat{H}'_0 &= \sum'_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{\mu=c,s} \hbar \omega_k \left(\hat{b}_{\mathbf{k},\mu}^+ \hat{b}_{\mathbf{k},\mu} + \frac{1}{2} \right) \\ &+ \frac{N(N-1)}{2V} \nu_0 - \sum'_{\mathbf{k} \neq 0} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{4m} + \frac{N}{2V} \nu_k \right). \end{aligned}$$

Тепер уже легко виписуємо з §22 енергетичнi рiвнi нашої системи

$$\begin{aligned} E_{\dots, n_{\mathbf{k}}^c, \dots, \dots, n_{\mathbf{k}}^s, \dots} &= \sum'_{\mathbf{k} \neq 0} \hbar \omega_k \left(n_{\mathbf{k}}^c + \frac{1}{2} \right) + \sum'_{\mathbf{k} \neq 0} \hbar \omega_k \left(n_{\mathbf{k}}^s + \frac{1}{2} \right) \\ &+ \frac{N(N-1)}{2V} \nu_0 - \sum'_{\mathbf{k} \neq 0} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{4m} + \frac{N}{2V} \nu_k \right), \end{aligned}$$

де квантовi числа $n_{\mathbf{k}}^c = 0, 1, 2, \dots$; $n_{\mathbf{k}}^s = 0, 1, 2, \dots$, а також вiдповiднi хвильовi функцiї

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_{\dots, n_{\mathbf{k}}^c, \dots, \dots, n_{\mathbf{k}}^s, \dots} &= \prod'_{\mathbf{k} \neq 0} \left(\frac{m_k \omega_k}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \frac{e^{-\xi_{\mathbf{k}}^c/2}}{\sqrt{2^{n_{\mathbf{k}}^c} n_{\mathbf{k}}^c!}} H_{n_{\mathbf{k}}^c}(\xi_{\mathbf{k}}^c) \\ &\times \prod'_{\mathbf{k} \neq 0} \left(\frac{m_k \omega_k}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \frac{e^{-\xi_{\mathbf{k}}^s/2}}{\sqrt{2^{n_{\mathbf{k}}^s} n_{\mathbf{k}}^s!}} H_{n_{\mathbf{k}}^s}(\xi_{\mathbf{k}}^s), \end{aligned}$$

де $H_n(\xi)$ — полiном Ермiта.

Отже, вивчення нашої вихiдної системи багатьох взаємодiючих бозе-частинок — квантової рiдини — ми звели до вивчення безмежної сукупності квазічастинок або елементарних збуджень, якi моделюємо квантовими осциляторами. Цi квазічастинки також є бозонами. У головному наближеннi вони не взаємодiють

між собою, і їх властивості визначає гамільтоніан \hat{H}'_0 . Урахування в гамільтоніані \hat{H}'_0 ангармонічного збурення $\Delta\hat{H}'$ приводить до розсіяння квазічастинок між собою та їх розпаду, внаслідок чого вони мають скінченну тривалість життя. Інтенсивність цих процесів визначає, як довго “живуть” квазічастинки, тобто настільки добре визначеними є елементарні збудження і отже, настільки адекватним є зіставлення з квантовою рідиною такої моделі газу квазічастинок. У випадку квантування вільного електромагнітного поля таке зіставлення полю системи невзаємодіючих фотонів є адекватним, оскільки гамільтоніан поля точно зображується гамільтоніаном для безмежної сукупності невзаємодіючих між собою лінійних гармонічних осциляторів.

Покладаємо $n_{\mathbf{k}}^c = n_{\mathbf{k}}^s = 0$ і знаходимо енергію основного стану

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2} + \frac{N(N-1)}{2V} \nu_0 - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{4m} + \frac{N}{2V} \nu_{\mathbf{k}} \right)$$

або після простої вирази

$$E_0 = \frac{N(N-1)}{2V} \nu_0 - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\hbar^2 k^2}{8m} (\alpha_{\mathbf{k}} - 1)^2$$

і хвильову функцію основного стану

$$\bar{\psi}_0 = e^{-\frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \alpha_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}} \prod'_{\mathbf{k} \neq 0} \sqrt{\frac{\alpha_{\mathbf{k}}}{\pi}}.$$

Тепер енергію для довільного стану можна записати так:

$$E_{\dots, n_{\mathbf{k}}, \dots} = E_0 + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \hbar\omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}},$$

де головне квантове число $n_{\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}}^c + n_{\mathbf{k}}^s$. Як бачимо, маємо виродження станів, оскільки енергія залежить від суми квантових чисел $n_{\mathbf{k}}^c$ та $n_{\mathbf{k}}^s$. Хвильові функції запишемо так:

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_{\dots, n_{\mathbf{k}}^c, \dots; \dots, n_{\mathbf{k}}^s, \dots} &= e^{-\frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \alpha_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}} \\ &\times \prod'_{\mathbf{k} \neq 0} \sqrt{\frac{\alpha_{\mathbf{k}}}{\pi}} \frac{H_{n_{\mathbf{k}}^c}(\xi_{\mathbf{k}}^c) H_{n_{\mathbf{k}}^s}(\xi_{\mathbf{k}}^s)}{\sqrt{2^{n_{\mathbf{k}}^c + n_{\mathbf{k}}^s} n_{\mathbf{k}}^c! n_{\mathbf{k}}^s!}}. \end{aligned}$$

Щоб завершити наш розв'язок, випишемо ще знайдену вище в цьому наближенні вагову функцію J :

$$J = C e^{-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}}.$$

Сталу C знаходимо з умови нормування для J :

$$V^N = C \prod'_{\mathbf{k} \neq 0} \int_{-\sqrt{N}}^{\sqrt{N}} d\rho_{\mathbf{k}}^c \int_{-\sqrt{N}}^{\sqrt{N}} d\rho_{\mathbf{k}}^s e^{-\rho_{\mathbf{k}}^c{}^2} e^{-\rho_{\mathbf{k}}^s{}^2},$$

тут ми врахували, що

$$\sum_{\mathbf{k} \neq 0} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} |\rho_{\mathbf{k}}|^2 = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} (\rho_{\mathbf{k}}^c{}^2 + \rho_{\mathbf{k}}^s{}^2) = 2 \sum'_{\mathbf{k} \neq 0} (\rho_{\mathbf{k}}^c{}^2 + \rho_{\mathbf{k}}^s{}^2).$$

Оскільки у своїх розрахунках ми завжди розводимо межі об'єму, у якому перебуває досліджувана система, на безмежність, то й кількість частинок N необхідно спрямувати до безмежності так, щоб зберегти сталою густину $\rho = N/V$ (так званий термодинамічний граничний перехід),

$$V \rightarrow \infty, \quad N \rightarrow \infty, \quad \rho = N/V = \text{const.}$$

Отже, інтегрування за $\rho_{\mathbf{k}}^c$ та $\rho_{\mathbf{k}}^s$ відбувається фактично в безмежних межах і кожен інтеграл тут дорівнює $\sqrt{\pi}$. Тому

$$C = V^N \left(\prod'_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{\pi} \right),$$

а вагова функція остаточно

$$J = V^N \left(\prod'_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{\pi} \right) e^{-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}}.$$

Тепер ми можемо виписати й вихідну хвильову функцію основного стану

$$\psi_0 = J^{-1/2} \bar{\psi}_0 = \frac{1}{\sqrt{V^N}} \left(\prod'_{\mathbf{k} \neq 0} \sqrt{\alpha_k} \right) e^{-\frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} (\alpha_k - 1) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}}.$$

При відсутності взаємодії між частинками $\nu_k = 0$, $\alpha_k = 1$ ми приходимо до хвильової функції основного стану системи ідеальних частинок $\psi_0 = 1/\sqrt{V^N}$, знайденої в прикладі 1 до § 81.

Найнижчий збуджений стан бозе-рідини з енергією $E_0 + \hbar\omega_q$ відповідає таким квантовим числам: $n_{\mathbf{k}=\mathbf{q}}^c = 1$, $n_{\mathbf{k}\neq\mathbf{q}}^c = 0$, $n_{\mathbf{k}}^s = 0$, для всіх \mathbf{k} ; або $n_{\mathbf{k}}^c = 0$ для усіх \mathbf{k} , а $n_{\mathbf{k}=\mathbf{q}}^s = 1$, $n_{\mathbf{k}\neq\mathbf{q}}^s = 0$. Відповідні хвильові функції є такими:

$$\psi_1 = \psi_0 \sqrt{2} \xi_{\mathbf{k}}^c, \quad \psi'_1 = \psi_0 \sqrt{2} \xi_{\mathbf{k}}^s.$$

Можна взяти нормовану лінійну суперпозицію цих станів

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + i\psi'_1) = \xi_{-\mathbf{q}} \psi_0 = \sqrt{\alpha_q} \rho_{-\mathbf{q}} \psi_0,$$

яка відповідає тій же енергії збудження $E_q = \hbar\omega_q$. Із умови нормування

$$\int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N |\psi|^2 = 1$$

знаходимо

$$\alpha_q \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle = 1,$$

де кутові дужки означають усереднення за основним станом із функцією ψ_0 . Звідси знаходимо структурний фактор багатобозонної системи, яка перебуває в основному стані:

$$S_q = \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle = \frac{1}{\alpha_q}.$$

Отже, хвильова функція збудженого стану

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{S_q}} \rho_{-\mathbf{q}} \psi_0,$$

а енергетичний спектр збуджень

$$E_q = \hbar\omega_q = \hbar^2 q^2 / 2m S_q.$$

Саме таку хвильову функцію й відповідну енергію ми знайшли іншим методом для рідкого ${}^4\text{He}$ в Прикладі 3 до § 81.

Зауважимо, що ми могли б зразу працювати з лінійними комбінаціями хвильових функцій, запровадивши оператори:

$$\hat{b}_{\mathbf{k}}^+ = -\frac{\partial}{\partial \xi_{\mathbf{k}}} + \frac{1}{2}\xi_{-\mathbf{k}},$$

$$\hat{b}_{\mathbf{k}} = \frac{\partial}{\partial \xi_{-\mathbf{k}}} + \frac{1}{2}\xi_{\mathbf{k}},$$

тобто

$$\hat{b}_{\mathbf{k}}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{b}_{\mathbf{k},c}^+ + i\hat{b}_{\mathbf{k},s}^+),$$

$$\hat{b}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{b}_{\mathbf{k},c} - i\hat{b}_{\mathbf{k},s}),$$

з якими гамільтоніан

$$\hat{H}'_0 = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}} + E_0.$$

Далі обчислювати можна мовою нових операторів і за стандартною схемою знаходити хвильову функцію основного та збуджених станів, причому зв'язок між “новими” і “старими” хвильовими функціями встановлює так звана теорема додавання для поліномів Ерміта, яку доводимо шляхом розкриття $n_{\mathbf{k}}$ -ого степеня оператора $\hat{b}_{\mathbf{k}}^+$ як бінома Ньютона на суму добутків операторів $(\hat{b}_{\mathbf{k},c}^+)^{p_{\mathbf{k}}} (\hat{b}_{\mathbf{k},s}^+)^{n_{\mathbf{k}}-p_{\mathbf{k}}}$, $p_{\mathbf{k}} = 0, 1, \dots, n_{\mathbf{k}}$, що при дії на основний стан і породжують відповідні добутки поліномів Ерміта.

Дослідимо енергетичний спектр квантової рідини E_q . Для малих значень хвильового вектора q , як видно з формули для α_q ,

$$\alpha_q = 2\sqrt{\frac{mN}{V}}\nu_0 \frac{1}{\hbar q}, \quad q \rightarrow 0.$$

Тому енергетичний спектр у цій межі є лінійним за q і відповідає поширенню звукових хвиль у рідині:

$$E_q = \hbar c q,$$

де швидкість звуку

$$c = \sqrt{\frac{N\nu_0}{Vm}}.$$

Цю ділянку спектра називають фононною. Структурний фактор у цій довгохвильовій межі, тобто при малих значеннях хвильового вектора,

$$S_q = \frac{\hbar q}{2mc}, \quad q \rightarrow 0.$$

Для великих значень хвильових векторів q коефіцієнт Фур'є міжчастинкової взаємодії $\nu_q \rightarrow 0$, тому $\alpha_q \rightarrow 1$ і енергетичний спектр стає квадратичним за q , $E_q = \hbar^2 q^2 / 2m$, $q \rightarrow \infty$. Для проміжних значень хвильового вектора q енергія E_q суттєво залежить від характеру міжчастинкової взаємодії.

На завершення торкнемось питання механізму виникнення явища надплинності в бозе-рідині. Оскільки величина α_q , яка визначає поведінку хвильової функції основного стану ψ_0 , при $q \rightarrow 0$, є обернено пропорційною до q , то зворотне перетворення Фур'є приводить до того, що показник в експоненті хвильової функції є обернено пропорційним до квадрата відстаней між частинками, тобто на великих відстанях він $\sim 1/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2$, $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \rightarrow \infty$. Отже, маємо слабке спадання логарифма хвильової функції при розведенні частинок на великі взаємні відстані, тобто кореляції між ними є далекодіючими й атоми рідини перебувають у сильноскорельованому стані, що, врешті-решт, і є причиною виникнення явища надплинності. Якщо рідина рухається крізь капіляр із невеликою швидкістю, то енергія її взаємодії зі стінками капіляра є замалою, щоб перекинути рідину як ціле (а не окремі атоми — саме внаслідок їхньої сильної скорельованості) у збуджений квантовий стан, народивши за рахунок енергії її поступального руху елементарне збудження з енергією $\hbar\omega_q$. Тому рух рідин не сповільнюється. При нагріванні рідини ця скорельованість руйнується і надплинність при деякій температурі зникає. Насправді ці наші якісні міркування потребують тоншого аналізу, оскільки енергетичний спектр макроскопічної системи є квазінеперервним і при $V \rightarrow \infty$ відстань між рівнями прямує до нуля і спектр стає неперервним. Тому, здавалось би, будь-яке невелике збурення переведе систему в збуджений стан. Однак для неперервного

спектра важливою характеристикою є густина станів, тобто кількість квантових станів на одиницю енергії. У нашому випадку для вимірності простору $D = 3$ при малих значеннях енергії густина станів є квадратичною функцією енергії, отже, є дуже збідненою (тобто мале збурення не має куди “закидати” квантову рідину). Для прикладу, в ідеальному тривимірному бозе-газі густина станів пропорційна до кореня квадратного з енергії, тому ідеальний бозе-газ, на відміну від рідкого гелію, не є надплинним.

ГЛАВА XII

ОСНОВИ КВАНТОВОЇ ІНФОРМАЦІЇ

§ 92. Сплутані EPR-стани

Квантова інформація — це наука, яка вивчає способи збереження, переробки та передачі інформації з використанням квантових законів і явищ. Головним при цьому є використання так званих сплутаних квантових станів, коли, скажімо, в системі з двох частинок їхні одночастинкові стани є сильно скорельованими, як наприклад, спінові стани двох електронів у парагелії (див. §82). Особливу увагу такі стани привернули до себе через так званий парадокс Айнштейна–Подольського–Розена, який ми розглянули в §4.

Нагадаємо, що в цьому парадоксі мова йде про систему двох частинок із відомими повним їхнім імпульсом і відстанню між ними. Поставимо завдання знайти хвильову функцію такої, як її називають, EPR-пари частинок у координатному зображенні. Для простоти розглянемо одновимірний випадок.

Отже, в одновимірному просторі потрібно знайти власну функцію операторів сумарного імпульсу системи двох частинок $\hat{p} = \hat{p}_1 + \hat{p}_2$ та різниці їхніх координат $\hat{x} = \hat{x}_1 - \hat{x}_2$, що описує EPR-пару в парадоксі Айнштейна–Подольського–Розена.

Оператори \hat{x} та \hat{p} комутують між собою,

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}] &= [\hat{x}_1 - \hat{x}_2, \hat{p}_1 + \hat{p}_2] = [\hat{x}_1, \hat{p}_1] + [\hat{x}_1, \hat{p}_2] - [\hat{x}_2, \hat{p}_1] - [\hat{x}_2, \hat{p}_2] \\ &= i\hbar + 0 - 0 - i\hbar = 0, \end{aligned}$$

і отже, мають спільну систему власних функцій:

$$\begin{aligned} (\hat{x}_1 - \hat{x}_2)\psi(x_1, x_2) &= x_{12}^0\psi(x_1, x_2), \\ (\hat{p}_1 + \hat{p}_2)\psi(x_1, x_2) &= p_{12}^0\psi(x_1, x_2), \end{aligned}$$

де x_{12}^0 та p_{12}^0 — неперервні власні значення фіксують можливі відстані між частинками та їхній повний імпульс.

Із першого рівняння бачимо, що $\psi(x_1, x_2) \sim \delta(x_1 - x_2 - x_{12}^0)$, а оскільки дія оператора \hat{p} на цю дельта-функцію дорівнює нулеві і з другого рівняння системи випливає $\psi(x_1, x_2) \sim e^{ip_{12}^0 x_2/\hbar}$, то загальний розв'язок такий:

$$\psi_{x_{12}^0, p_{12}^0}(x_1, x_2) = C\delta(x_1 - x_2 - x_{12}^0)e^{ip_{12}^0 x_2/\hbar}$$

C — стала нормування. Підставляємо цей вираз в умову нормування

$$\begin{aligned} & \int \int \psi_{x_{12}^0, p_{12}^0}^*(x_1, x_2)\psi_{x_{12}^0, p_{12}^0}(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \\ & = \delta(x_{12}^0' - x_{12}^0)\delta(p_{12}^0' - p_{12}^0), \end{aligned}$$

і знаходимо сталу C :

$$\begin{aligned} |C|^2 \int dx_1 \int dx_2 e^{i(p_{12}^0 - p_{12}^0')x_2/\hbar} \delta(x_1 - x_2 - x_{12}^0') \delta(x_1 - x_2 - x_{12}^0) \\ = |C|^2 2\pi\hbar \delta(p_{12}^0' - p_{12}^0) \delta(x_{12}^0' - x_{12}^0). \end{aligned}$$

Отже, з точністю до фазового множника стала $C = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$. Остаточно хвильова функція EPR-сплутаної пари є такою:

$$\psi_{x_{12}^0, p_{12}^0}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_{12}^0 x_2/\hbar} \delta(x_1 - x_2 - x_{12}^0).$$

Із точністю до сталого фазового множника цей вираз, завдяки δ -функції і беручи до уваги, що $p_{12}^0 = p_{21}^0$, а $x_{12}^0 = -x_{21}^0$, можна записати і в явно симетричному вигляді.

Отже, ми отримали хвильову функцію, яка описує стан із точним значенням різниці координат та сумарного імпульсу частинок, однак ні координата, ні імпульс кожної з частинок не мають точного значення. Оскільки відхилення $\Delta x_1 = \Delta x_2$, $\Delta p_1 = -\Delta p_2$ (x_{12}^0, p_{12}^0 є заданими), то співвідношення невизначеностей мають силу як для частинки, над якою проводять виміри, так і для частинки, якої “не торкаються” — це розв'язує EPR-парадокс. Як бачимо, наші дві частинки є, і справді, сплутані між собою.

Е. Шредингер придумав для таких хвильових функцій дуже популярну тепер назву “сплутані” стани (з німецької “Verschränkung”, а англійською це перекладали як “entanglement”).

У наступному параграфі ми використаємо знайдену тут хвильову функцію EPR-пари для побудови теорії явища квантової телепортації.

Приклад. EPR-стани в діраківському формалізмі. Вигляд хвильової функції EPR-стану з цього параграфа дозволяє записати її так:

$$|x_{12}^0, p_{12}^0\rangle = e^{-i\hat{p}_1 \hat{x}_2/\hbar} |x_{12}^0\rangle_1 |p_{12}^0\rangle_2,$$

нижні індекси кет-векторів указують на їхню належність до першої або другої частинки.

Справді, у координатному зображенні, за означенням, маємо:

$$\langle x_1, x_2 | x_{12}^0, p_{12}^0 \rangle = \langle x_1 | e^{-i\hat{p}_1 x_2/\hbar} | x_{12}^0 \rangle \langle x_2 | p_{12}^0 \rangle,$$

оскільки у власному зображенні оператор координати є звичайним числом $\hat{x}_2 = x_2$.

Матричний елемент обчислюємо, використовуючи імпульсне зображення, у якому оператор \hat{p}_1 є оператором множення:

$$\begin{aligned} \langle x_1 | e^{-i\hat{p}_1 x_2/\hbar} | x_{12}^0 \rangle &= \int dp_1 \langle x_1 | p_1 \rangle e^{-ip_1 x_2/\hbar} \langle p_1 | x_{12}^0 \rangle \\ &= \int dp_1 \frac{e^{ip_1 x_1/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ip_1 x_2/\hbar} \frac{e^{-ip_1 x_{12}^0/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \\ &= \delta(x_1 - x_2 - x_{12}^0) = \langle x_1 - x_2 | x_{12}^0 \rangle. \end{aligned}$$

Отже, маємо

$$\langle x_1, x_2 | x_{12}^0, p_{12}^0 \rangle = \langle x_1 - x_2 | x_{12}^0 \rangle \langle x_2 | p_{12}^0 \rangle$$

або у звичайних позначеннях

$$\psi_{x_{12}^0, p_{12}^0}(x_1, x_2) = \delta(x_1 - x_2 - x_{12}^0) \frac{e^{ip_{12}^0 x_2/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}.$$

Цей вираз для хвильової функції в координатному зображенні збігається з тим, що був знайдений в основному тексті цього параграфу.

§ 93. Квантова телепортація

У 1997 році в Інституті експериментальної фізики університету в Інсбруці (Австрія) була експериментально реалізована так звана квантова телепортація на фотонах¹. Під телепортацією ро-

¹Dik Bouwmeester, Jian-Wei Pan, Klaus Mattle, Manfred Eibl, Harald Weinfurter, and Anton Zeilinger, Nature (London) **390**, 575 (1997).

зуміють зникнення деякого об'єкта в одній точці простору і виникнення його в іншій². Сама ідея була висловлена 1993 року³, ґрунтується вона на парадоксі Айнштейна–Подольського–Розена, про який ішлося в §4.

Автори ідеї у своїй першій роботі “працювали” з частинками, що мають спін $\hbar/2$, тобто з дискретними станами. Ці результати легко переформулювати на фотони, для яких також є два можливі стани поляризації. Тут ми обговоримо ідею квантової телепортації, використовуючи стани з неперервними змінними. Пізніше в нас буде можливість розглянути телепортацію також і для дискретних станів, де ми обговоримо і сам експеримент.

Розглянемо квантовомеханічну систему, яка складається зі сплутаної EPR-пари двох частинок та невзаємодіючої з цією парою третьої частинки, що перебуває у стані φ . Хвильова функція такої EPR-пари, знайдена в попередньому параграфі,

$$\psi_{x_{12}^0, p_{12}^0}(x_1, x_2) = \delta(x_1 - x_2 - x_{12}^0) \frac{e^{ip_{12}^0 x_2 / \hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}},$$

описує скорельований стан двох частинок із координатами x_1 та x_2 , відстань між якими дорівнює x_{12}^0 , а повний імпульс дорівнює p_{12}^0 . Будемо називати ці частинки EPR“1–2”-парою. Вважаємо, що хвильова функція $\varphi = \varphi(x_3)$ третьої частинки з координатою x_3 нормована на одиницю. Хвильова функція всієї системи трьох частинок дорівнює добуткові:

$$\psi_{x_{12}^0, p_{12}^0}(x_1, x_2, x_3) = \varphi(x_3) \psi_{x_{12}^0, p_{12}^0}(x_1, x_2).$$

Вона нормована як звичайно для неперервних значень квантових чисел x_{12}^0, p_{12}^0 на дельта-функції.

Поставимо перед собою завдання телепортувати стан φ з третьої частинки на першу. З цією метою проведемо в нашій системі дві операції вимірювання. Спочатку виміряємо й зафіксуємо відстань між другою та третьою частинками й позначимо її через x_{23}^0 . У результаті цієї операції початковий стан нашої системи зміниться і її хвильова функція зредукується до $\psi'(x_1, x_2, x_3)$. На

² *Телепортація*: від грец. $\tau\eta\lambda\epsilon$ — далеко; від італ. *porto, portare* — носити, перевозити; зводити, доставляти, їхати; передавати; наносити; скеровувати.

³ Charles H. Bennett, Gilles Brassard, Claude Crépeau, Richard Jozsa, Asher Peres, and William K. Wootters, Phys. Rev. Lett. **70**, 1895 (1993).

другому етапі виміряємо повний імпульс p_{23}^0 другої і третьої частинки. Після цього стан системи трьох частинок буде описувати хвильова функція $\psi''(x_1, x_2, x_3)$. Знайдемо тепер явний вигляд цієї функції.

Переходимо до обчислень. Для того щоб провести перший вимір, тобто виміряти координати другої і третьої частинок, ми повинні насамперед хвильову функцію початкового стану розкласти в ряд (у нашому випадку інтеграл) за власними функціями відповідних операторів координат $\hat{x}_2 = x_2$ та $\hat{x}_3 = x_3$. Оскільки ці оператори ми беремо у власному, тобто координатному, зображенні, то їхні власні функції є дельта-функціями і отже, маємо:

$$\begin{aligned} \psi_{x_{12}, p_{12}}^0(x_1, x_2, x_3) &= \int dx'_2 \int dx'_3 \delta(x'_2 - x_2) \delta(x'_3 - x_3) \\ &\times \psi_{x_{12}, p_{12}}^0(x_1, x'_2, x'_3). \end{aligned}$$

Вимірювання відстані між другою і третьою частинками означає, що в цьому розкладі ми повинні брати інтеграли за x'_2, x'_3 при умові, що $(x'_2 - x'_3) = x_{23}^0$. У результаті початковий стан системи трьох частинок редукується до

$$\begin{aligned} \psi'(x_1, x_2, x_3) &= C' \int dx'_2 \int dx'_3 \delta(x'_2 - x'_3 - x_{23}^0) \\ &\times \delta(x'_2 - x_2) \delta(x'_3 - x_3) \psi_{x_{12}, p_{12}}^0(x_1, x'_2, x'_3), \end{aligned}$$

тут стала C' уведена для того, щоб забезпечити умову нормування зредукованої хвильової функції. Інтеграли, завдяки дельта-функціям, беруться тут елементарно, і ми знаходимо, що

$$\psi'(x_1, x_2, x_3) = C' \delta(x_2 - x_3 - x_{23}^0) \psi_{x_{12}, p_{12}}^0(x_1, x_2, x_3).$$

Використаймо явний вигляд хвильової функції початкового стану і знайдемо, що

$$\psi'(x_1, x_2, x_3) = C' \varphi(x_3) \delta(x_2 - x_3 - x_{23}^0) \delta(x_1 - x_2 - x_{12}^0) \frac{e^{ip_{12}^0 x_2 / \hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

або, беручи до уваги властивості дельта-функції, запишемо її так:

$$\begin{aligned}\psi'(x_1, x_2, x_3) &= C' \delta(x_2 - x_3 - x_{23}^0) \delta(x_1 - x_3 - x_{13}^0) \\ &\times \varphi(x_1 - x_{13}^0) \frac{e^{ip_{12}^0 x_2 / \hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}},\end{aligned}$$

де введено позначення $x_{13}^0 = x_{12}^0 + x_{23}^0$.

Переходимо до вимірювання повного імпульсу другої та третьої частинок. Знову ж для цього спочатку розкладаємо $\psi'(x_1, x_2, x_3)$ в ряди (насправді інтеграли) за власними функціями операторів імпульсів \hat{p}_2 та \hat{p}_3 , тобто за хвилями де Бройля:

$$\begin{aligned}\psi'(x_1, x_2, x_3) &= \int dp_2 \int dp_3 \frac{e^{ip_2 x_2 / \hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{e^{ip_3 x_3 / \hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} C(p_2, p_3), \\ C(p_2, p_3) &= \int dx'_2 \int dx'_3 \frac{e^{-ip_2 x'_2 / \hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{e^{-ip_3 x'_3 / \hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi'(x_1, x'_2, x'_3).\end{aligned}$$

Тепер згідно з тим, що ми фіксуємо повний імпульс значенням p_{23}^0 , то з цього розкладу залишаємо доданок, у якому $p_2 + p_3 = p_{23}^0$. Тобто стан $\psi'(x_1, x_2, x_3)$ редукується до

$$\begin{aligned}\psi''(x_1, x_2, x_3) &= C'' \int dp_2 \int dp_3 \delta(p_2 + p_3 - p_{23}^0) \\ &\times \frac{e^{ip_2 x_2 / \hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{e^{ip_3 x_3 / \hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} C(p_2, p_3).\end{aligned}$$

Сталу величину C'' ми ввели в цей вираз, турбуючись про нормування хвильової функції.

Підставимо у вираз для $\psi''(x_1, x_2, x_3)$ функцію $C(p_2, p_3)$ з урахуванням явного вигляду функції $\psi'(x_1, x_2, x_3)$ і отримаємо:

$$\begin{aligned}\psi''(x_1, x_2, x_3) &= C'' \int dx'_2 \int dx'_3 \int dp_2 \int dp_3 \delta(p_2 + p_3 - p_{23}^0) \\ &\times \frac{e^{i(x_2 - x'_2)p_2 / \hbar}}{2\pi\hbar} \frac{e^{i(x_3 - x'_3)p_3 / \hbar}}{2\pi\hbar} \psi'(x_1, x'_2, x'_3) \\ &= C'' C' \varphi(x_1 - x_{13}^0) \int dx'_2 \int dx'_3 \int dp_2 \int dp_3 \delta(p_2 + p_3 - p_{23}^0)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \frac{e^{i(x_2-x'_2)p_2/\hbar}}{2\pi\hbar} \frac{e^{i(x_3-x'_3)p_3/\hbar}}{2\pi\hbar} \\ & \times \delta(x'_2 - x'_3 - x_{23}^0) \delta(x_1 - x'_3 - x_{13}^0) \frac{e^{ip_{12}^0 x'_2/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}. \end{aligned}$$

При інтегруванні в цій формулі не виникає жодних труднощів, оскільки три дельта-функції знімають інтегрування за x'_2, x'_3 і, наприклад, за p_3 , а інтеграл за p_2 , що залишається, дає дельта-функцію від просторових координат, і вже “на одному подиху” одержуємо:

$$\begin{aligned} \psi''(x_1, x_2, x_3) &= C'' C' \varphi(x_1 - x_{13}^0) \int dx'_2 \int dp_2 \int dp_3 \\ & \times \delta(p_2 + p_3 - p_{23}^0) \frac{e^{i(x_2-x'_2)p_2/\hbar}}{2\pi\hbar} \frac{e^{i(x_3-x_1+x_{13}^0)p_3/\hbar}}{2\pi\hbar} \\ & \times \delta(x'_2 - x_1 + x_{13}^0 - x_{23}^0) \frac{e^{ip_{12}^0 x'_2/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \\ & = C'' C' \varphi(x_1 - x_{13}^0) \frac{e^{ip_{12}^0 (x_1 - x_{13}^0 + x_{23}^0)/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \\ & \times \int dp_2 \int dp_3 \delta(p_2 + p_3 - p_{23}^0) \frac{e^{i(x_2 - x_1 + x_{13}^0 - x_{23}^0)p_2/\hbar}}{2\pi\hbar} \\ & \times \frac{e^{i(x_3 - x_1 + x_{13}^0)p_3/\hbar}}{2\pi\hbar} = C'' C' \varphi(x_1 - x_{13}^0) \frac{e^{ip_{12}^0 (x_1 - x_{13}^0 + x_{23}^0)/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \\ & \times \frac{e^{i(x_3 - x_1 + x_{13}^0)p_{23}^0/\hbar}}{2\pi\hbar} \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp_2 e^{i(x_2 - x_3 - x_{23}^0)p_2/\hbar} \\ & = \frac{C'' C'}{2\pi\hbar} \varphi(x_1 - x_{13}^0) e^{ip_{12}^0 (x_1 - x_{13}^0 + x_{23}^0)/\hbar} \frac{e^{i(x_3 - x_1 + x_{13}^0)p_{23}^0/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \\ & \times \delta(x_2 - x_3 - x_{23}^0). \end{aligned}$$

Остаточно цей вираз переписуємо так:

$$\psi''(x_1, x_2, x_3) = e^{i\alpha(x_1)} \varphi(x_1 - x_{13}^0) \delta(x_2 - x_3 - x_{23}^0) \frac{e^{ip_{23}^0 x_3 / \hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}},$$

де фаза

$$\alpha(x_1) = p_{23}^0(x_{12}^0 + x_{23}^0)/\hbar - p_{12}^0 x_{12}^0 / \hbar + x_1(p_{12}^0 - p_{23}^0)/\hbar,$$

причому для забезпечення нормування ми поклали $C''C' = 2\pi\hbar$.

Ми отримали чудовий результат. Справді, хвильова функція ψ'' описує систему трьох частинок, із яких друга і третя є сплутаною EPR “2–3”-парою, а стан першої частинки описується хвильовою функцією φ . Отже, в результаті проведення операції, що складається з двох вимірювань, стан φ (з точністю до фазового множника) ми “перекинули”, тобто телепортували, з третьої частинки на першу. Причому, що важливо, ми “не торкались” першої частинки: виміри виконували над другою і третьою частинками. Важливо також, що відстань до першої частинки від двох інших може бути будь-якою за величиною. Наприклад, перша частинка може бути в околиці найяскравішої зорі α в сузір’ї Центавра, а дві решта — в лабораторії на Землі.

Ми то “не торкались” першої частинки, але вона була в EPR “1–2”-парі, і зрозуміло, що завдяки саме цьому і стало можливим телепортування. Тобто перекидання стану φ відбулось якраз цим квантовим каналом.

Оскільки стан φ під час телепортування дещо спотворюється набіганням фазового множника зі змінною фазою $\alpha(x_1)$, то для точного відтворення хвильової функції φ нам потрібно значення величин p_{12}^0, p_{23}^0 передати звичайним класичним каналом (уже будь-якими засобами, наприклад, звичайною поштою) на першу частинку. Можна, звичайно, під час другого виміру підібрати $p_{23}^0 = p_{12}^0$ — і ця проблема зникає (однак про це також потрібно повідомити). Що стосується сталої складової фази $\alpha(x_1)$, то з нею, зрозуміло, ніяких проблем немає. Підкреслимо, що класичний канал передачі інформації завжди потрібний, бодай для того, щоб повідомити, що телепортація відбулась.

Отже, для експериментального спостереження явища квантової телепортації потрібно спочатку мати в своєму розпорядженні EPR “1–2”-пару, а пізніше всю винахідливість спрямувати на реалізацію двох указаних вище вимірювань.

На завершення декілька слів про фізичну неможливість реалізації класичної телепортації, тобто неможливість “перекидання” точних значень динамічних змінних, які забезпечують класичний опис системи. Такими змінними є, наприклад, узагальнені координати та канонічно спряжені до них імпульси. Отже, не торкаючись питання самого механізму класичного телепортування, важливо те, що принцип невизначеностей Гайзенберга не дозволяє одночасно знати точні значення координат та імпульсів⁴. У результаті класичне телепортування дасть таке спотворення об’єкта, що годі й говорити, власне, про його телепортацію.

§ 94. Спінові стани системи частинок

При дослідженні атома гелію, молекули водню та вивченні хімічного зв’язку ми побачили, що спінові стани відіграють винятково важливу роль. Проведемо тепер докладніший аналіз цих станів для систем частинок, що мають spin $\hbar/2$, вже у зв’язку з іншим явищем, а саме, з так званою квантовою телепортацією.

Почнімо із системи двох частинок. Якщо в системі немає спінових взаємодій, то спінова хвильова функція системи двох частинок дорівнює добуткові спінових функцій окремих частинок. Можливими є чотири різні стани з проекціями повного спіну, рівними \hbar , $-\hbar$, 0 , 0 . Ці стани такі:

$$|\uparrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle, |\downarrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle, |\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle, |\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle,$$

індекси біля стрілок указують номери частинок.

⁴Один із можливих механізмів майстерно описав М. В. Гоголь: “— Змилуйся, Вакуло! — жалібно простогнав чорт, — все, що тобі потрібно, все зроблю, відпусти лише душу на покаяніє: не клади на мене страшного хреста!

— . . . Вже вези мене на собі! Чуєш, неси, як птах!

— Куди? — промовив сумний чорт.

— В Петембург, прямо до цариці!

І коваль зомлів від жаху, відчувши, що здіймається в повітря...

. . . І коли цариця . . . почала розпитувати, як вони живуть на Січі, які звичай водяться, — він, відійшовши назад, нахилився до кишені, сказав тихо: “Винось мене швидше!” — і гульк — опинився за шлагбаумом.

Ще швидше решту ночі ніс чорт коваля назад. І раптом опинився Вакула біля своєї хати. . .”

М. В. Гоголь “Ніч перед Різдом” (1832 р.).

Із цих станів можна утворити чотири суперпозиційні стани, або так звані сплутані стани Белла:

$$|\Psi_{12}^{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle \pm |\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle\right),$$

$$|\Phi_{12}^{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle \pm |\downarrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle\right).$$

Вони є ортонормованими, в цьому легко пересвідчитись, беручи до уваги умови ортонормованості вихідних станів:

$$\langle\uparrow_1|\uparrow_1\rangle = 1, \quad \langle\uparrow_1|\downarrow_1\rangle = 0,$$

$$\langle\downarrow_1|\uparrow_1\rangle = 0, \quad \langle\downarrow_1|\downarrow_1\rangle = 1,$$

і аналогічно для другої частинки.

У цих сплутаних станах напрямок спіну кожної з частинок є невизначеним. Однак між напрямками спінів обох частинок існує квантова кореляція, яка не залежить від відстані між ними. Якщо, наприклад у стані $|\Psi_{12}^{-}\rangle$, вимірювання проєкції спіну першої частинки дає напрямок “спін уверх”, то вимірювання проєкції спіну другої (яка може перебувати як завгодно далеко від першої) доконечно дасть результат “спін униз”.

Мірою сплутаності є “відстань” суперпозиційного стану двох частинок

$$\psi_s = a|\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle + b|\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle + c|\uparrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle + d|\downarrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle,$$

$$|a|^2 + |b|^2 + |c|^2 + |d|^2 = 1$$

від факторизованого стану

$$\psi_f = \left(\alpha|\uparrow_1\rangle + \beta|\downarrow_1\rangle\right)\left(\gamma|\uparrow_2\rangle + \delta|\downarrow_2\rangle\right),$$

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1, \quad |\gamma|^2 + |\delta|^2 = 1,$$

коли вони є незалежними. Легко перевірити, що стани ψ_s та ψ_f збігаються за умови, що $\alpha\gamma = c$, $\alpha\delta = a$, $\beta\gamma = b$, $\beta\delta = d$, тобто коли $(ab - cd) = 0$, оскільки з перших двох рівнянь маємо $\gamma/\delta = c/a$, тоді як з решти двох випливає, що $\gamma/\delta = b/d$. Отже, мірою

сплутаності станів, тобто “відстанню” між ними, може слугувати величина $|ab - cd|$. Для розглянутих станів $|\Psi_{12}^{\pm}\rangle, |\Phi_{12}^{\pm}\rangle$ ця величина досягає максимального значення $1/2$.

Вихідні стани неважко переписати як суперпозицію станів $|\Psi_{12}^{\pm}\rangle$ та $|\Phi_{12}^{\pm}\rangle$:

$$|\uparrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Phi_{12}^+\rangle + |\Phi_{12}^-\rangle\right),$$

$$|\downarrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Phi_{12}^+\rangle - |\Phi_{12}^-\rangle\right),$$

$$|\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Psi_{12}^+\rangle + |\Psi_{12}^-\rangle\right),$$

$$|\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\Psi_{12}^+\rangle - |\Psi_{12}^-\rangle\right).$$

Важливо також зауважити, що стани $|\Psi_{12}^+\rangle, |\Phi_{12}^+\rangle, |\Phi_{12}^-\rangle$ є симетричними щодо перестановок номерів частинок, а стан $|\Psi_{12}^-\rangle$ антисиметричний.

Розгляньмо тепер систему трьох частинок, одна з яких, наприклад перша, перебуває в стані

$$|\varphi\rangle_1 = a|\uparrow_1\rangle + b|\downarrow_1\rangle,$$

$$a = \langle\uparrow_1|\varphi\rangle_1, \quad b = \langle\downarrow_1|\varphi\rangle_1,$$

$$|a|^2 + |b|^2 = 1,$$

а стан двох інших описує хвильова функція

$$|\Psi_{23}^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_2\rangle|\downarrow_3\rangle - |\downarrow_2\rangle|\uparrow_3\rangle\right).$$

Повна хвильова функція дорівнює добутковій

$$|\psi_{123}\rangle = |\Psi_{23}^-\rangle|\varphi\rangle_1.$$

Поставимо тепер таке питання. Якщо ми переведемо першу й другу частинки в суперпозиційний сплутаний стан $|\Psi_{12}^-\rangle$, то у якому стані перебуватиме третя частинка? На це ми знайдемо

відповідь, якщо стан $|\psi_{123}\rangle$ розкладемо за базисом $|\Psi_{12}^{\pm}\rangle, |\Phi_{12}^{\pm}\rangle$, що утворює повний набір. Отже, маємо

$$\begin{aligned} |\psi_{123}\rangle &= \langle\Psi_{12}^+|\psi_{123}\rangle|\Psi_{12}^+\rangle + \langle\Psi_{12}^-|\psi_{123}\rangle|\Psi_{12}^-\rangle \\ &+ \langle\Phi_{12}^+|\psi_{123}\rangle|\Phi_{12}^+\rangle + \langle\Phi_{12}^-|\psi_{123}\rangle|\Phi_{12}^-\rangle. \end{aligned}$$

Обчислимо проекції стану $|\psi_{123}\rangle$ на відповідні базисні стани, використовуючи їх означення. Маємо

$$\begin{aligned} \langle\Psi_{12}^+|\psi_{123}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\langle\uparrow_1|\varphi\rangle_1\langle\downarrow_2|\Psi_{23}^-\rangle + \langle\downarrow_1|\varphi\rangle_1\langle\uparrow_2|\Psi_{23}^-\rangle\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a\langle\downarrow_2|\Psi_{23}^-\rangle + b\langle\uparrow_2|\Psi_{23}^-\rangle\right), \end{aligned}$$

де, згідно з означеннями,

$$\begin{aligned} \langle\downarrow_2|\Psi_{23}^-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\langle\downarrow_2|\uparrow_2\rangle|\downarrow_3\rangle - \langle\downarrow_2|\downarrow_2\rangle|\uparrow_3\rangle\right) = -\frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow_3\rangle, \\ \langle\uparrow_2|\Psi_{23}^-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\langle\uparrow_2|\uparrow_2\rangle|\downarrow_3\rangle - \langle\uparrow_2|\downarrow_2\rangle|\uparrow_3\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}|\downarrow_3\rangle \end{aligned}$$

і отже,

$$\langle\Psi_{12}^+|\psi_{123}\rangle = \frac{1}{2}\left(-a|\uparrow_3\rangle + b|\downarrow_3\rangle\right).$$

Аналогічно знаходимо решту проекцій:

$$\begin{aligned} \langle\Psi_{12}^-|\psi_{123}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\langle\uparrow_1|\varphi\rangle_1\langle\downarrow_2|\Psi_{23}^-\rangle - \langle\downarrow_1|\varphi\rangle_1\langle\uparrow_2|\Psi_{23}^-\rangle\right) \\ &= \frac{1}{2}\left(-a|\uparrow_3\rangle - b|\downarrow_3\rangle\right) = -\frac{1}{2}|\varphi\rangle_3, \\ \langle\Phi_{12}^+|\psi_{123}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\langle\uparrow_1|\varphi\rangle_1\langle\uparrow_2|\Psi_{23}^-\rangle + \langle\downarrow_1|\varphi\rangle_1\langle\downarrow_2|\Psi_{23}^-\rangle\right) \\ &= \frac{1}{2}\left(a|\downarrow_3\rangle - b|\uparrow_3\rangle\right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{12}^- | \psi_{123} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\langle \uparrow_1 | \varphi \rangle_1 \langle \uparrow_2 | \Psi_{23}^- \rangle - \langle \downarrow_1 | \varphi \rangle_1 \langle \downarrow_2 | \Psi_{23}^- \rangle \right) \\
&= \frac{1}{2} \left(a | \downarrow_3 \rangle + b | \uparrow_3 \rangle \right).
\end{aligned}$$

Отже, ми отримуємо такий розклад:

$$\begin{aligned}
|\psi_{123}\rangle &= \frac{1}{2} \left[\left(-a | \uparrow_3 \rangle + b | \downarrow_3 \rangle \right) |\Psi_{12}^+\rangle + \left(-a | \uparrow_3 \rangle - b | \downarrow_3 \rangle \right) |\Psi_{12}^-\rangle \right. \\
&\quad \left. + \left(a | \downarrow_3 \rangle - b | \uparrow_3 \rangle \right) |\Phi_{12}^+\rangle + \left(a | \downarrow_3 \rangle + b | \uparrow_3 \rangle \right) |\Phi_{12}^-\rangle \right].
\end{aligned}$$

Цей розклад, зрозуміло, можна знайти зовсім просто

$$\begin{aligned}
|\psi_{123}\rangle &= |\Psi_{23}^- \rangle |\varphi \rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(| \uparrow_2 \rangle | \downarrow_3 \rangle - | \downarrow_2 \rangle | \uparrow_3 \rangle \right) \\
&\times \left(a | \uparrow_1 \rangle + b | \downarrow_1 \rangle \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[a | \uparrow_1 \rangle | \uparrow_2 \rangle | \downarrow_3 \rangle - a | \uparrow_1 \rangle | \downarrow_2 \rangle | \uparrow_3 \rangle \right. \\
&\quad \left. + b | \downarrow_1 \rangle | \uparrow_2 \rangle | \downarrow_3 \rangle - b | \downarrow_1 \rangle | \downarrow_2 \rangle | \uparrow_3 \rangle \right],
\end{aligned}$$

і якщо, замість вихідних станів першої і другої частинки, підставити сюди їхні вирази через $|\Psi_{12}^\pm\rangle$, $|\Phi_{12}^\pm\rangle$, то зразу отримаємо попередню формулу.

Тепер ми маємо відповідь на наше запитання. А саме, згідно з принципом суперпозиції, множник біля $|\Psi_{12}^- \rangle$ і визначає стан, у якому перебуває третя частинка, якщо перші дві перебувають у сплутаному стані $|\Psi_{12}^- \rangle$. Як бачимо, цей множник дорівнює

$$-a | \uparrow_3 \rangle - b | \downarrow_3 \rangle = -|\varphi \rangle_3 = e^{i\pi} |\varphi \rangle_3$$

і, таким чином, третя частинка є у стані $|\varphi \rangle$; ми не беремо до уваги фазового множника $(-)$ = $e^{i\pi}$.

Отже, маємо справу з квантовою телепортацією, яку ми описали в попередньому параграфі для хвильових функцій з неперервними індексами станів. Справді, якщо початковий спіновий стан

системи трьох частинок був приготовлений так, що друга і третя частинки перебували в сплутаному стані $|\Psi_{23}^-\rangle$, а перша — у стані $|\varphi\rangle$, то в результаті деякої спеціальної операції (або спеціального вимірювання), проведеної над першою і другою частинками, що переводить їх у стан $|\Psi_{12}^-\rangle$, третя частинка опиниться у стані $|\varphi\rangle$. Тобто ми телепортували стан $|\varphi\rangle$ з першої частинки на третю.

Як приклад обговоримо можливу телепортацію електрона. При розщепленні парапозитронію (зв'язаного стану електрона і позитрона з сумарним спіном, рівним нулеві), наприклад під дією пари фотонів, виникає сплутана EPR “1–2”-пара “електрон плюс позитрон”. Якщо до цієї пари долучити ще один електрон (нехай це частинка під номером три), який рухатиметься у стані “спін уверх” (або “спін униз”) назустріч позитронові, і якщо вони утворюють парапозитроній, то це означатиме, що позитрон захоплено у зв'язаний стан зі спіном униз (або вверх), а також що перший електрон раптом опинився також у стані “спін уверх” (або “спін униз”), хоча доти він не мав певного спінового стану. Справді, ми маємо відомості лише щодо повного, рівного нулеві, спіну початкового парапозитронію, а не окремо про кожен з частинок із цієї сплутаної пари. Отже, спіновий стан електрона, що числиться в нас частинкою номер три, телепортується до першого, який утворився після розпаду початкового парапозитронію, і хтозна, на якій великій відстані він перебуває від точки, де утворився новий парапозитроній.

Якщо мова йде про експериментальне підтвердження явища квантової телепортації, то принциповими моментами є приготування сплутаного стану $|\Psi_{23}^-\rangle$ та мистецтво експериментатора “витягування” зі стану $|\psi_{123}\rangle$ сплутаної складової $|\Psi_{12}^-\rangle$. Як ми вже зазначали, це вдалось зробити 1997 року на фотонах, частинках, які також мають два можливі стани поляризації.

§ 95. Телепортація фотонів

Обговоримо Інсбрукський експеримент 1997 року з телепортації фотонів, про який ішлося в попередніх двох параграфах.

Оскільки фотон має дві можливі поляризації, то вектор поляризації $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\alpha}$ відіграє роль спінової складової хвильової функції фотона. Отже, ми знову маємо квантовомеханічний об'єкт із двома станами, тому всі результати і висновки для частинок зі спіном

$\hbar/2$ формально переносимо на фотони щодо їх поляризаційних станів. Зокрема зі станом “спін униз” з’являємо стан фотона з вертикальною поляризацією, позначмо його як $|\downarrow\rangle$; стан із горизонтальною поляризацією фотона $|\leftrightarrow\rangle$ відповідатиме станові “спін вверх”:

$$|\downarrow\rangle \rightarrow |\Downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |\uparrow\rangle \rightarrow |\leftrightarrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Тепер пригадаймо ситуацію з телепортацією спінового стану з §94 і переформулюймо її висновки на теперішній випадок. Отже, задамо стан трьох фотонів так, що один із них, наприклад, перший, перебуває у спеціально підготованому стані

$$|\varphi\rangle_1 = a|\leftrightarrow\rangle + b|\Downarrow\rangle,$$

$$|a|^2 + |b|^2 = 1,$$

а два інші — у сплутаному суперпозиційному стані

$$|\Psi_{23}^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\leftrightarrow\rangle_2|\Downarrow\rangle_3 - |\leftrightarrow\rangle_3|\Downarrow\rangle_2).$$

Хвильова функція, що описує систему трьох фотонів у початковому стані, дорівнює

$$|\psi_{123}\rangle = |\Psi_{23}^-\rangle|\varphi\rangle_1.$$

Спроекуємо $|\psi_{123}\rangle$ на сплутаний стан $|\Psi_{12}^-\rangle$ першого і другого фотонів. Як показано в §94, ця проекція дорівнює $(-1/2)|\varphi\rangle_3$. Тобто стан $|\varphi\rangle$ в результаті такого проєктування “перекидається” зі знаком мінус із першого фотона на третій. Кінцева хвильова функція трьох фотонів

$$|\psi'_{123}\rangle = -|\Psi_{12}^-\rangle|\varphi\rangle_3,$$

а ймовірність реалізації такої події дорівнює $(-1/2)^2 = 1/4$. Саме цю телепортацію і виявили в Інституті експериментальної фізики Інсбрукського університету.

Розгляньмо схему цього унікального експерименту, яка подана на рис. 74.

Короткий фемтосекундний імпульс ультрафіолетового лазерного світла поширюється зліва направо крізь нелінійний кристал.

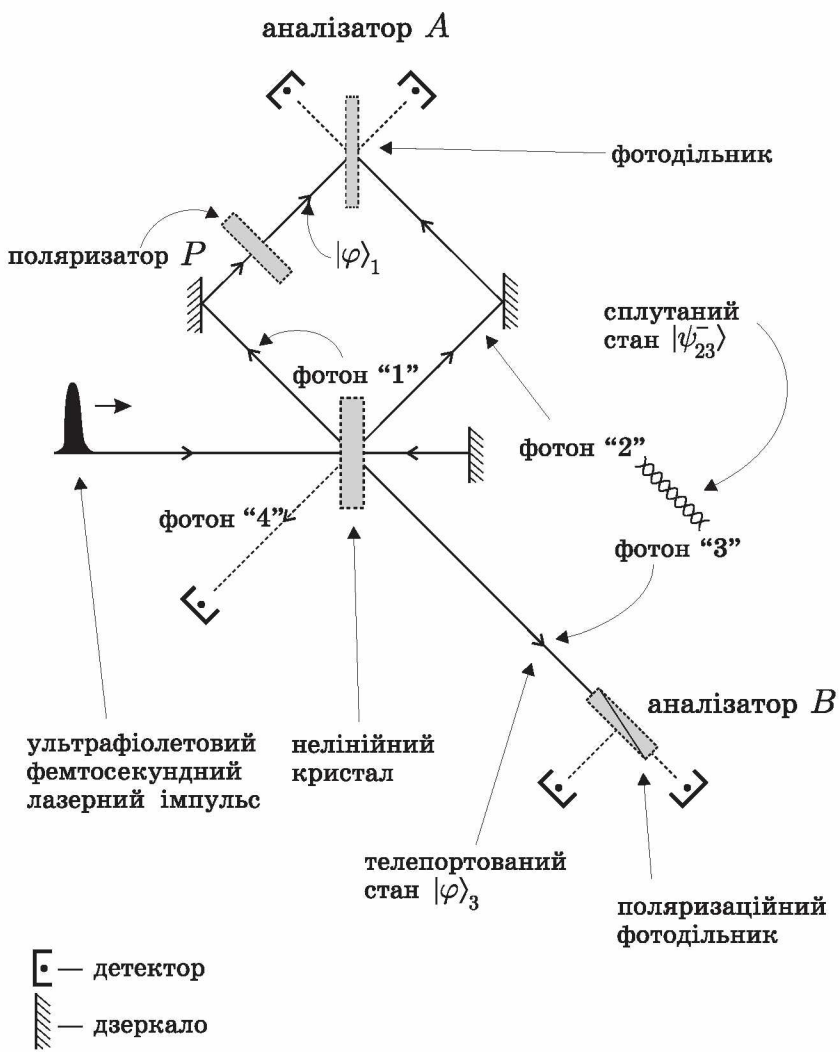


Рис. 74. Схема Інсбруцького експерименту з квантової телепортації.

Кристал від часу до часу перетворює поодинокі ультрафіолетові фотони у два червоні фотони (“2” та “3”) з нижчою енергією, тобто відбувається процес двофотонного випромінювання. Один з фотонів поляризований вертикально, а інший — горизонтально. Народжені фотони поширюються в межах поверхонь двох конусів випромінювання, у кожному з яких вони мають певну поляризацію⁵. На двох лініях перетину цих конусів фотони не матимуть визначеної поляризації: вони перебуватимуть у суперпозиційному стані. Причому, наприклад, звичайними поворотами кристала можна приготувати антисиметричну суперпозицію їхніх поляризаційних станів. Позначимо ці фотони номерами “2” та “3”. Отже, ми маємо сплутаний стан $|\Psi_{23}^-\rangle$, тобто приготували EPR “2–3”-пару фотонів.

Фотон “2” після відбивання від дзеркала рухається до аналізатора *A*. Відбита від дзеркала частина первинного імпульсу знову проходить крізь кристал і породжує два інші фотони — “1” та “4”. Поляризатор *P* приготує стан $|\varphi\rangle$ для фотона “1”. Детектор фіксує фотон “4” і цим підтверджує, що фотон “1” був відісланий також до аналізатора *A*.

Отже, у деякий момент часу приготовлено початковий стан $|\psi_{123}\rangle$ системи з трьох частинок, а саме: з фотона “1” у стані $|\varphi\rangle$, який направлено до аналізатора *A*, фотона “2” з EPR “2–3”-пари, що рухається також до *A*, і “3”-го фотона з цієї пари на шляху до аналізатора *B*.

Переходимо нарешті до аналізу результатів вимірювання над фотонами “1” та “2”. В аналізаторі *A*, який складається з напіввідбиваючого дзеркала, відбувається розщеплення променів: кожен окремий фотон має “п’ятдесят на п’ятдесят” шансів пройти крізь дзеркало або відбитись. Отже, кожен із фотонів перебуває в суперпозиційному стані.

Якщо два ідентичні фотони “вдарять” у той самий час об дзеркало кожен зі свого боку, то відбита частина променя й та, що пройшла, інтерферують і фотони тим самим утрачають свою індивідуальність. Повна хвильова функція фотонів як бозе-частинок дорівнює добутковій просторової частини на “спінову”, тобто поляризаційну, і повинна бути симетричною щодо їх перестановок.

⁵В оптично одновісних кристалах так звана звичайна хвиля поляризована перпендикулярно до площини головного перерізу (тобто площини, яка проходить через лінію напрямку променя і оптичну вісь кристала), а інша незвичайна хвиля поляризована паралельно до головного перерізу. В достатньо товстих кристалах звичайна й незвичайна хвилі є просторово розділеними.

Два фотони залишають дзеркало в одному напрямку (одному пучку), якщо їх просторова хвильова функція є симетричною, тобто вони обидва потрапляють в один із детекторів. Щоб потрапити в різні детектори, вони повинні описуватись антисиметричною частиною просторової хвильової функції.

Справді, фотони потрапляють одночасно в різні детектори, якщо вони обидва або проходять крізь напівпрозоре дзеркало, або обидва відбиваються. А підрахунок імовірності такої події, згідно з принципами квантової механіки, робимо так: беремо суму просторових амплітуд цих двох альтернативних подій і підносимо її модуль до квадрата. Нагадаємо, що при відбиванні амплітуда електромагнітної хвилі набирає додаткової фази стосовно амплітуди хвилі, яка пройшла крізь дзеркало. Іншими словами, у просторової частини хвильової функції фотона при цьому набігає деяка фаза⁶.

Отже, при утворенні сплутаного стану двох фотонів, коли їх реєструють одночасно в різних детекторах, просторову частину хвильової функції можна зробити антисиметричною підбором цієї фази. Тобто амплітуда другої події (мова йде про відбивання фотонів) додається зі знаком мінус, якщо фазу підібрати рівною π . Коли просторова частина хвильової функції є антисиметричною, то зрозуміло, що фотони не можуть бути в одному пучку, оскільки така хвильова функція просто буде рівна нулеві, і тому вони потрапляють в різні детектори. У цьому випадку для збереження симетричності повної хвильової функції її поляризаційна частина мусить бути також антисиметричною, тобто дорівнювати $|\Psi_{12}^- \rangle$.

Тому якщо два детектори спрацьовують одночасно (схема увімкнута на збіжність), то ми знаємо, що фотони “1” та “2” перебувають у сплутаному антисиметричному стані $|\Psi_{12}^- \rangle$. А це, своєю чергою, говорить про те, що частинка “3” перебуває у стані $(-)|\varphi\rangle_3$. Тобто, як тільки два детектори в аналізаторі A спрацьовали одночасно, можна звідси передавати класичним каналом інформацію⁷

⁶Як показано в §25 при проходженні частинки крізь потенціальний бар'єр (яким тут для фотона є напівпрозоре дзеркало), хвиля, що пройшла крізь бар'єр, набуває стосовно відбитої хвилі додаткової фази $(\pi/2 - ka)$, $k = 2\pi/\lambda$ — хвильовий вектор частинки, λ — довжина хвилі. Наприклад, для тонкого бар'єра, $a \rightarrow 0$, ця додаткова фаза дорівнює $\pi/2$, а якщо ширину бар'єра вибрати рівною $3/4$ довжини хвилі, $a = 3\lambda/4$, то додаткова фаза має дорівнювати $(-\pi)$.

⁷Традиційними персонажами в англійській науковій літературі, які обмінюються інформацією між пунктами A та B , є підлітки: Аліса з Амстердама та Боб із Бостона.

до точки B про те, що в аналізаторі B повинен виявитись стан $(-)|\varphi\rangle$. Тим самим, стан $|\varphi\rangle$ телепортовано з частинки “1” на частинку “3”.

Нехай для визначеності фотон “1” приготовано поляризатором P у стані з 45° -ною поляризацією⁸, тобто його початкова хвильова функція

$$|\varphi\rangle = |\nearrow\rangle, \quad |\nearrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\leftrightarrow\rangle).$$

Для аналізу поляризаційного стану фотона “3” використовувалось

⁸Дію такого поляризатора задаємо матрицею

$$\hat{P}_{\pi/4} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Отже, якщо фотон потрапляє в поляризатор у стані $|\uparrow\rangle$, то після цього маємо:

$$\hat{P}_{\pi/4}|\uparrow\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(|\uparrow\rangle + |\leftrightarrow\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}|\nearrow\rangle.$$

Тобто ми отримуємо стан із поляризацією в 45° , однак величина потоку цієї хвилі дорівнює лише половині падаючого потоку. Якщо на цей поляризатор падає хвиля в поляризаційному стані в 45° , то

$$\hat{P}_{\pi/4}|\nearrow\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = |\nearrow\rangle.$$

Тобто 45° -стан $|\nearrow\rangle$ є власним станом оператора $\hat{P}_{\pi/4}$, і хвиля проходить без утрат.

Поляризатор, налаштований на стан (-45°) , задаємо матрицею

$$\hat{P}_{-\pi/4} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Легко переконатись, що (-45°) -стан $|\nwarrow\rangle = (|\leftrightarrow\rangle - |\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ є його власним станом. Матриці вертикального та горизонтального поляризаторів такі:

$$\hat{P}_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{P}_{\leftrightarrow} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

так що $\hat{P}_{\uparrow}|\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle$, але $\hat{P}_{\uparrow}|\leftrightarrow\rangle = 0$; аналогічно $\hat{P}_{\leftrightarrow}|\uparrow\rangle = 0$, $\hat{P}_{\leftrightarrow}|\leftrightarrow\rangle = |\leftrightarrow\rangle$.

поляризаційне дзеркало з двома детекторами. Один із них налаштований на 45° -стан, тобто на виявлення стану $|\varphi\rangle$, а інший — на перпендикулярний до нього (-45°)-стан. Якщо спрацювали одночасно два детектори — в аналізаторі A і 45° -детектор в аналізаторі B , то можна говорити про телепортацію за умови, що (-45°)-детектор “промовчав”. Справді, при телепортації ймовірність одночасного спрацювання двох детекторів в аналізаторі A дорівнює $1/4$, оскільки при цьому реалізується стан Ψ_{12}^- — один із чотирьох базисних станів Белла ($\Psi_{12}^-, \Psi_{12}^+, \Phi_{12}^-, \Phi_{12}$). Імовірність спрацювання в цей момент (45°)-детектора в аналізаторі B дорівнює одиниці, і отже, повна ймовірність того, що ці три детектори “заговорять” одночасно, дорівнює $1/4$. При цьому важливо, що при телепортації (-45°)-детектор у B не спрацює.

Припустимо, що фотони “1” та “2” “вдаряють” у дзеркало аналізатора A неодноразово, тобто вони не інтерферують. Це легко зробити, затримавши фотон “1” на його шляху до A , наприклад, зміною положення дзеркала, що відбиває первісний фемтосекундний імпульс. Тепер ймовірність одночасного спрацювання обох детекторів в A дорівнює двом шансам із чотирьох: обидва фотони або відбиваються від дзеркала, або обидва пройшли крізь нього. А ймовірність спрацювання кожного з детекторів у B дорівнює $1/2$. Так що ймовірність одночасного спрацювання трьох детекторів (двох в A і одного в B) дорівнює $2/4 \times 1/2 = 1/4$. Тобто маємо ту саму ймовірність, що і при телепортації, однак тепер спрацює і (-45°)-детектор в аналізаторі B . Отже, якщо підрахувати кількість спрацювань (-45°)-детектора залежно від часу затримки фотона “1”, то в мінімумі цієї залежності (який теоретично дорівнює нулеві) матимемо телепортацію стану $|\varphi\rangle$ з точки A в точку B .

§ 96. Квантовий комп'ютер

Теорія квантових комп'ютерів — міждисциплінарна наука, що виникла на перетині квантової фізики і математики. Квантові комп'ютери виявляють порівняно з класичними обчислювальними машинами принципові переваги завдяки використанню суттєво квантових ефектів. Така наука, як криптографія, також знайшла новий розвиток, оскільки технічні засоби захисту інформації прямо пов'язані з можливостями обчислювальних машин, а крім того, нові можливості дають і принципи квантової механіки. Торкнемось тут цих питань із метою зацікавити Читача.

Неподільна одиниця класичної інформації, що набуває два значення — 0 і 1, має назву “біт”. Квантові системи з двома станами називають квантовими бітами (qubits), скорочено — кубітами або квабітами, базисом яких є:

$$|0\rangle \equiv |\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$|1\rangle \equiv |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Тобто квабіт — це нормовані на одиницю вектори двовимірного гільбертового простору. Він може зображати числа 0 і 1. Квабітом може слугувати будь-яка квантова система, яка має два стани (або й більше). З прикладами таких систем ми вже неодноразово мали справу.

Візьмемо прямиий добуток двох квабітів:

$$|00\rangle = |0\rangle|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |01\rangle = |0\rangle|1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$|10\rangle = |1\rangle|0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |11\rangle = |1\rangle|1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Отже, ми отримуємо базис у 4-вимірному гільбертовому просторі, який може зображати числа від 0 до 3. Прямиий добуток N квабітів очевидно утворює базис, вектор \mathbf{x} у якому дозволяє зображати всі цілі числа від 0 до $2^N - 1$ (N -квабітовий регістр):

$$|\mathbf{x}\rangle = |x_{N-1}x_{N-2}\dots x_2x_1x_0\rangle,$$

$$x_j = (0, 1), \quad j = 0, \dots, N - 1.$$

Розгляньмо квантові логічні елементи, тобто оператори, що змінюють стани окремого кубіта і з яких складається машина під назвою квантовий комп'ютер. Перетворення Адамара задаємо унітарним оператором (див. приклад 3 до §13)

$$\hat{H} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix},$$

дію якого на вектор стану легко знаходимо

$$\hat{H}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle),$$

$$\hat{H}|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle).$$

Тобто цей оператор творить суперпозиційні стани, що в загальному випадку записуємо так:

$$\hat{H}|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + (-)^x|1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + e^{i\pi x}|1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{y=0,1} e^{i\pi xy}|y\rangle.$$

Дія прямого добутку N операторів Адамара \hat{H}_N на стан $|\mathbf{x}\rangle$ квантового регістра, складеного з N двостанових підсистем, є такою:

$$\hat{H}_N|\mathbf{x}\rangle = \frac{1}{2^{N/2}} \sum_{\mathbf{y}} e^{i\pi \mathbf{x}\mathbf{y}}|\mathbf{y}\rangle,$$

$$\mathbf{x}\mathbf{y} = \sum_{j=0}^{N-1} x_j y_j,$$

$$y_j = (0, 1),$$

а

$$\sum_{\mathbf{y}} \equiv \sum_{y_0=0,1} \dots \sum_{y_{N-1}=0,1} \dots$$

Таким чином, дія оператора Адамара \hat{H}_N на стан $|x\rangle$ переводить його в стан, що є суперпозицією 2^N станів, і кожен з яких визначає натуральне число з області від 0 до $2^N - 1$. Це найголовніша перевага квантового комп'ютера над класичним, адже в класичному комп'ютері кожен його стан задає лише одне число, а у квантовому — його стан задає 2^N чисел. Наприклад, якщо квабіти це атоми, то спеціально підібрані лазерні імпульси діють на їхні електронні стани і початкова суперпозиція 2^N чисел еволюціонує до іншої суперпозиції так, що змінюється кожне вхідне число. Це означає, що квантовий комп'ютер за один крок проводить одну операцію над 2^N різними вхідними числами паралельно, і в результаті на виході маємо суперпозицію 2^N нових чисел. Класичний комп'ютер такі обчислення мусить проводити за 2^N кроків або за один крок, але на 2^N паралельно працюючих комп'ютерах. Отже, квантовий комп'ютер дає великий вииграш як часу обчислень, так об'єму пам'яті. Ця властивість квантового комп'ютера має назву квантовий паралелізм, і саме вона визначає його так звану надфективність.

Уведемо ще один унітарний оператор

$$\hat{\Phi}(\varphi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\varphi} \end{pmatrix},$$

який називається оператором зміни фази. Очевидно

$$\hat{\Phi}(\varphi)|x\rangle = e^{i\varphi x}|x\rangle, \quad x = (0, 1).$$

Виявляється, що цих двох операторів — \hat{H} та $\hat{\Phi}(\varphi)$ — достатньо для того, щоб сконструювати довільний унітарний квантовий оператор, тобто квантовий логічний елемент, що діє на один квабіт.

Наведемо зараз простий одноквабітовий квантовий пристрій — так званий інтерферометр Маха–Цандера (див. рис. 75). Отже, нехай ми маємо напівпрозорий бар'єр для частинок, це може бути тонке напівпосріблене дзеркало 1, на яке падає фотон.

Відбиваючись від двох звичайних плоских дзеркал 2 та 3, пучки розщепленого вихідного пучка знову сходяться на напівпосрібленому дзеркалі 4. Обчислимо ймовірності потрапляння частинки в детектори D_0 та D_1 . Амплітуда потрапляння частинки в детектор D_0 по правому шляху дорівнює $e^{i\pi/2}/\sqrt{2} \times e^{i\pi/2}/\sqrt{2} = e^{i\pi}/2 =$

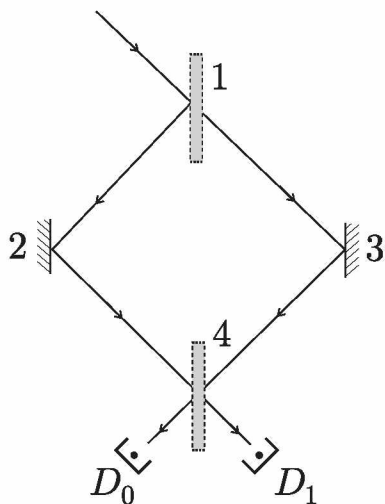


Рис. 75. Інтерферометр Маха-Цандера. 1,4 — дільники частинок у відношенні 50/50; 2,3 — дзеркала; D_0 , D_1 — детектори частинок.

оскільки частинка двічі проходить крізь бар'єр, щоразу уполовинюючи ймовірність, і двічі набуває фазу $\pi/2$ (див. §25 та виноску на стор. 764). Амплітуда потрапляння частинки в цей детектор по лівому шляху, коли вона лише відбивається від дзеркал, дорівнює $1/\sqrt{2} \times 1/\sqrt{2} = 1/2$. Повна амплітуда потрапляння в D_0 , згідно з принципом суперпозиції, дорівнює сумі амплітуд по правому й лівому шляхах:

$$A_0 = \frac{e^{i\pi}}{2} + \frac{1}{2} = 0,$$

і, отже, частинка ніколи не потрапить у детектор D_0 . Аналогічно обчислюємо й амплітуду потрапляння частинки в детектор D_1 . Отже, по першому правому шляху амплітуда потрапляння в D_1 дорівнює $e^{i\pi/2}/\sqrt{2} \times 1/\sqrt{2} = e^{i\pi/2}/2$; по лівому шляху маємо амплітуду, рівну $1/\sqrt{2} \times e^{i\pi/2}/\sqrt{2} = e^{i\pi/2}/2$. Так, що повна амплітуда

ймовірності потрапити в D_1 дорівнює

$$A_1 = \frac{1}{2}e^{i\frac{\pi}{2}} + \frac{1}{2}e^{i\frac{\pi}{2}} = e^{i\frac{\pi}{2}},$$

а ймовірність $|A_1|^2 = 1$, тобто частинка завжди потрапляє в детектор D_1 .

А тепер поставимо на обох шляхах фотона “зсувачі” фаз φ_0 і φ_1 (див. рис. 76) і отримаємо пристрій, який і є одноквабітовим комп’ютером.

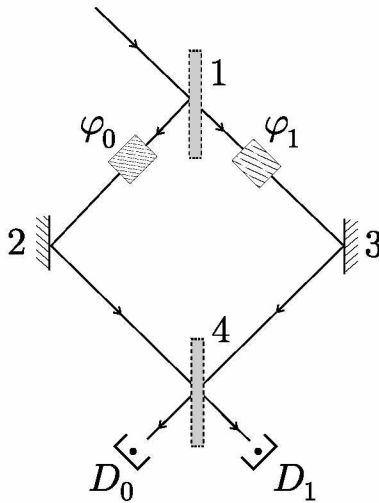


Рис. 76. Одноквабітовий квантовий комп’ютер.

Як він працює? Знову рахуємо амплітуди A_0 і A_1 , як і в попередньому випадку:

$$A_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\frac{\pi}{2}} e^{i\varphi_1} e^{i\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi_0} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2} e^{i\varphi_0} (1 - e^{i\varphi}),$$

$$A_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\frac{\pi}{2}} e^{i\varphi_1} \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi_0} e^{i\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{e^{i(\pi/2+\varphi_0)}}{2} (1 + e^{i\varphi}),$$

$$\varphi = \varphi_1 - \varphi_0.$$

Нехай різниця фаз φ може набувати значень 0 або π : $\varphi_0 = 0, \pi$, $\varphi_1 = 0, \pi$. Якщо фази однакові, то $\varphi = 0$ і $A_0 = 0$, $A_1 = e^{i(\pi/2 + \varphi_0)}$. Отже, спрацьовує детектор D_1 : $|A_1| = 1$, $|A_0| = 0$. Якщо фази різні, то $\varphi = \pm\pi$, $A_0 = e^{i\pi/2}$, $A_1 = 0$. Тобто спрацьовує детектор D_0 : $|A_1| = 0$, $|A_0| = 1$.

Як бачимо, маємо обчислювальну машину, яка порівнює нам фази, причому цей пристрій виконує лише одну дію — запуск фотона, і маємо результат. А обчислення на класичному комп'ютері вимагає дві дії: потрібно взяти різницю фаз і потім порівняти її з нулем. Наш квантовий комп'ютер, завдяки квантовому паралелізму (він додає амплітуди двох шляхів), виконує лише одну дію і визначає різницю фаз. Саме вона є відповідальною за інтерференцію, а не самі фази. Зауважимо, що ця задача є спрощеним варіантом так званої задачі Дойча. Замість фотона можна взяти, наприклад, електрон, що дифрагує на двох щілинах, і магнітним полем змінювати фазу (ефект Ааронова–Бома).

З окремих квабітів і одно- та двоквабітових логічних елементів будують так звану квантову мережу, яка змінює стани квантового регістру — це все разом і утворює квантовий процесор. Двоквабітовий логічний елемент, очевидно, є вже матрицею “ 4×4 ” і, наприклад, оператор “виключаюче або” дорівнює

$$\widehat{XOR} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_x \end{pmatrix},$$

де I — одинична матриця “ 2×2 ”, $\hat{\sigma}_x$ — матриця Паулі⁹. Звичайним множенням матриць легко показати, що

$$\widehat{XOR} |00\rangle = |00\rangle,$$

$$\widehat{XOR} |01\rangle = |01\rangle,$$

$$\widehat{XOR} |10\rangle = |11\rangle,$$

$$\widehat{XOR} |11\rangle = |10\rangle.$$

⁹Абревіатура XOR походить від англійського “exclusive or”, тобто “виключаюче або”.

Отже, якщо перший квант є $|0\rangle$, то оператор \widehat{XOR} не змінює двоквантового стану, але якщо перший квант є $|1\rangle$, то оператор \widehat{XOR} змінює стан другого кванта — зі стану $|0\rangle$ переводить його в $|1\rangle$ і навпаки.

Квантове обчислення є еволюцією квантового реєстру під дією унітарних операторів квантової мережі, що задають потрібну програму розрахунку. Найбільшою проблемою є приготування початкового стану і “зчитування” кінцевого стану (тобто результату). “Зчитування” означає вимірювання, яке руйнує стан унаслідок редукції хвильової функції. Для того, щоб вилучити з кінцевого стану всю інформацію, потрібно після кожного “зчитування” відтворити цю хвильову функцію. Отже, отримати результати можна лише зі статистичного аналізу при багатократному вимірюванні, тобто при багатократному повторенні роботи квантового комп’ютера. Але, як ми бачили, найбільшою перевагою квантового комп’ютера є його надефективність: для окремих задач час розрахунку на квантовому комп’ютері пропорційний до степеня від кількості необхідних елементарних операцій, а на класичному — експоненті.

§ 97. Квантова криптографія

Що таке криптографія? Це наука про збереження таємниці змісту деякого тексту за допомогою процедури шифрування. Криптографія є одним із розділів криптології, яка охоплює також і криптоаналіз, тобто науку проникнення в таємницю захищеного тексту.

Надефективність квантового комп’ютера засмутила любителів обмінюватись конфіденційною інформацією в зашифрованому вигляді. Річ у тім, що надійність шифру є в оберненій залежності від швидкодії комп’ютера. Мова йде про надійність в обчислювальному сенсі, тобто розкриття шифру в принципі є можливим, однак на це потрібен час, після якого інформація перестає бути таємною. Інший характер надійності полягає в тому, що без ключа не можна відтворити з криптитексту змісту повідомлення¹⁰. Таким є так званий шифр одноразового блокнота — назва походить від

¹⁰Читачеві, який бажає докладніше ознайомитись із теорією захисту інформації, рекомендуємо підручник: О. В. Вербіцький, Вступ до криптології. Видавництво науково-технічної літератури, Львів, 1998.

того, що копії ключів записані на сторінках блокнота, і як тільки ключ використано, ця сторінка знищується.

Прикладом криптографії з відкритим ключем є RSA-код, запропонований 1977 року (назва пішла від перших літер прізвищ його авторів P. Rivest, A. Shamir, A. Adleman). Код працює так. Конфіденти Аліса і Боб (див. виноску на стор. 765) вибирають два досить великі прості числа p та q і обчислюють добуток $N = pq$. Потім випадковим чином вибирають натуральне число e , взаємно просте з числом $(p - 1)(q - 1)$ і менше за нього, тобто найбільший спільний дільник для цих чисел дорівнює одиниці. Після цього знаходять натуральне число d , обернене до e в тому сенсі, що лишок від ділення числа ed на $(p - 1)(q - 1)$ дорівнює одиниці. У теорії чисел кажуть, що лишок числа ed за модулем $(p - 1)(q - 1)$ дорівнює одиниці, і пишуть це так: $ed \equiv 1 \pmod{(p - 1)(q - 1)}$. Тепер (e, N) — це відкритий ключ, d — таємний.

Далі Боб або будь-хто інший пише лист Алісі, користуючись відкритим ключем. Спочатку він кожну літеру тексту переводить у деяку послідовність чисел, потім кожне з цих чисел n зашифровує, замінюючи його на лишок числа n^e за модулем N , і відкрито пересилає цей криптотекст Алісі. Вона, маючи таємний ключ, кожне число з криптотексту підносить до степеня d за модулем N і отримує вихідне число n , оскільки $n^{ed} \equiv n \pmod{N}$. Стороннім особам відомі лише числа N та e , а не p та q , тобто розклад N на прості множники є таємницею. І хоча алгоритм розкладу натурального числа на прості множники був відомий ще Евклідові, однак час, потрібний на це, виявляється, дуже швидко зростає зі збільшенням N , а саме експоненційно до $N^{1/3}(\ln N)^{2/3}$. Кількість цього часу і є критерієм надійності шифру¹¹. Найвразливішим місцем такого шифрування є операція обміну таємним ключем. Щоб уникнути цього, Аліса створює таємний ключ сама, а Боб, маючи, як і всі, її відкритий ключ, передає інформацію, яку, крім неї, ніхто не розшифрує. Подібно Боб може поширити свій алгоритм шифрування, і будь-хто, в тому числі Аліса, зашифрує документ, який прочитає лише він.

Між іншим, приватний таємний ключ може слугувати як електронний підпис особи. Ідея цифрового підпису ґрунтується на

¹¹ Автори RSA-коду запропонували розкласти на множники 129-значне число, відоме тепер як число RSA-129. Лише через 17 років здійснено факторизацію цього числа зусиллями понад 1600 комп'ютерів, об'єднаних у мережу.

тому, що операції шифрування \hat{E} і дешифрування \hat{D} деякого повідомлення M є взаємно оберненими: $\hat{E}\hat{D}M = \hat{D}\hat{E}M = M$. Аліса шифрує свій підпис так: спочатку виконує операцію дешифрування повідомлення-підпису M своїм секретним приватним ключем \hat{D}_A , а потім піддає отриманий текст шифруванню відкритим ключем Боба \hat{E}_B і одержує текст $M' = \hat{E}_B\hat{D}_AM$. Боб, отримавши цю інформацію, дешифрує її своїм приватним ключем \hat{D}_B , шифрує відкритим ключем Аліси \hat{E}_A і отримує підпис Аліси M , оскільки $\hat{E}_A\hat{D}_B M' = \hat{E}_A\hat{D}_B\hat{E}_B\hat{D}_AM = M$, тому що $\hat{D}_B\hat{E}_B = 1$ і $\hat{E}_A\hat{D}_A = 1$. Підпис Аліси M не можна підробити, оскільки ніхто не володіє її приватним ключем.

Брутальна атака RSA-шифру на квантовому комп'ютері, тобто розклад натурального числа N на прості множники, із часом розшифровки, пропорційним до степеня $\ln N$, робить реальним несакціонований доступ до інформації, а шифр ненадійним. Але завдяки знову ж таки квантовій механіці виникають інші можливості зробити шифрування надійним.

У ролі квантового шифру можна вибрати сукупність EPR-пар частинок. Візьмімо, наприклад, синглетний сплутаний стан системи двох частинок, спіни яких дорівнюють $\hbar/2$, а повний спін дорівнює нулеві. Аліса, вимірюючи поляризатором у точці A спінові стани частинок із кожної EPR-пари, отримує послідовність із нулів (спін “уверх”) і одиниць (спін “униз”), а Боб у точці B зчитує зі свого поляризатора доповнюючу послідовність одиниць і нулів від інших частинок відповідних EPR-пар. Ця цілком випадкова послідовність символів і є шифром, яким Аліса і Боб обмінялись під час своїх вимірів. Далі Аліса, наприклад, додаючи числа з цієї випадкової послідовності до відповідних цифр із послідовності відкритого тексту, що необхідно передати Бобові, отримує шифрований текст. Боб легко відтворює початковий текст прийнятого від Аліси повідомлення операцією віднімання шифру від крипто-тексту.

Несанкціоноване втручання у квантовий канал EPR-пар під час творення шифру приводить до незворотної редукції хвильової функції EPR-пари та руйнування шифру, що можуть зауважити конфіденти. Для того щоб не руйнувати стани фотонів, потрібно робити їхні копії, тобто клонувати ці стани (назва клон походить від грецького $\kappa\lambda\nu$ — паросток, пагін). Під клонуванням розуміють створення точної копії вихідного квантового об'єкта при збе-

реженні його в тому початково невідомому стані, у якому він був до клонування. Це, однак, заборонено так званою теоремою про неможливість клонування, яка є наслідком квантовомеханічного принципу суперпозиції. Справді, нехай пристрій для клонування переводить амплітуду деякого стану об'єкта в добуток амплітуд (об'єкта та копії). Якщо маємо суперпозиційний стан об'єкта, наприклад, із двох амплітуд, то, з одного боку, лінійний оператор клонування переводить цей стан у суму добутків амплітуд, а з іншого — ми повинні мати, за означенням, добуток суперпозиційних станів. Оскільки сума добутків не дорівнює добуткові суми, то звідси випливає, що операція клонування квантовомеханічних станів є неможливою. Отже, кожна спроба “підслухати” інформацію, якою обмінюються Аліса і Боб, доконечно тягне за собою спотворення станів фотонів, яке можна виявити.

§ 98. Нерівності Белла

Маємо тепер зручну нагоду знову обговорити проблему схованих параметрів, аналізуючи вимірювання спінових станів систем двох частинок. Припустимо, що існують сховані параметри, які, за канонами класичної фізики, дають повну інформацію про фізичні величини квантовомеханічної системи. У нашому розгляді такими величинами будуть проекції спінів частинок на певні напрямки.

Нехай ми маємо дві частинки, кожна зі спіном $\hbar/2$, які утворюють EPR-пару з повним спіном, рівним нулеві. У деякий початковий момент часу частинки починають розлітатись. Перша частинка рухається в напрямку точки A , друга — в напрямку точки B . У цих точках знаходяться прилади, за допомогою яких вимірюють проекції спінів частинок на напрямки, що задають одиничні вектори \mathbf{a} та \mathbf{b} відповідно. Ці проекції можуть мати значення $(+\hbar/2)$ або $(-\hbar/2)$, і надалі вимірюватимемо їх в одиницях $\hbar/2$. Отже, в точці A отримуємо значення $\sigma_1(\mathbf{a}, \lambda)$, де \mathbf{a} — параметр приладу, λ — схований параметр, який дає змогу точно визначати значення проекції власного моменту з двох можливих значень: $\sigma_1(\mathbf{a}, \lambda) = \pm 1$. Аналогічно для другої частинки в точці B отримуємо значення $\sigma_2(\mathbf{b}, \lambda)$, яке також може набувати два значення: $\sigma_2(\mathbf{b}, \lambda) = \pm 1$.

Прилади в точках A та B розведені на велику відстань так, щоб між актами вимірювань у них не було причинного зв'язку. Тобто, щоб за час вимірювань інформація, яка поширюється зі швидкістю світла, не пройшла цієї відстані. Отже, умови експерименту з вимірювання проєкцій спіну частинок задовольняють принцип локальності: величина σ_1 залежить лише від вектора \mathbf{a} , а не від \mathbf{a} та \mathbf{b} . Аналогічно σ_2 залежить лише від \mathbf{b} . Зрозуміло, що прилади в точках A та B можуть перелаштовуватись, змінюючи напрямки одиничних векторів на інші, наприклад, на \mathbf{a}' та \mathbf{b}' .

Нехай маємо N таких EPR-пар частинок, кожна з яких нумеруємо індексом j . Схований параметр для j -тої пари позначаємо через λ_j . Будемо тепер проводити виміри з кожною парою з тим, щоб можна було б визначити середні значення вимірюваних величин.

Із цією метою утворимо з вимірних величин таку конструкцію:

$$\begin{aligned}
 P_j &= \sigma_1(\mathbf{a}, \lambda_j) \left[\sigma_2(\mathbf{b}, \lambda_j) + \sigma_2(\mathbf{b}', \lambda_j) \right] \\
 &+ \sigma_1(\mathbf{a}', \lambda_j) \left[\sigma_2(\mathbf{b}, \lambda_j) - \sigma_2(\mathbf{b}', \lambda_j) \right], \\
 j &= 1, \dots, N.
 \end{aligned}$$

Якщо величини σ_2 для \mathbf{b} і \mathbf{b}' набувають однакових знаків, то друга квадратна дужка дорівнює нулеві, а перша квадратна дужка, як і весь вираз P_j , дорівнює $(+2)$ або (-2) залежно від знака $\sigma_1(\mathbf{a}, \lambda_j)$ та знака цієї квадратної дужки. Якщо ж σ_2 для \mathbf{b} і \mathbf{b}' мають різні знаки, то перша квадратна дужка дорівнює нулеві і працює друга квадратна дужка, так що знову $P_j = \pm 2$.

Обчислимо тепер середнє значення величини P_j шляхом підсумовування її за індексом j та діленням отриманої суми на кількість пар, тобто на N . Оскільки при підсумовуванні внесок деяких пар може взаємно компенсуватись, то шукане середнє задовольняє таку нерівність:

$$\left| \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N P_j \right| \leq 2.$$

Користуючись тим, що EPR-пари є рівноправними, вводимо означення середнього:

$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sigma_1(\mathbf{a}, \lambda_j) \sigma_2(\mathbf{b}, \lambda_j) = \langle \sigma_1(\mathbf{a}) \sigma_2(\mathbf{b}) \rangle,$$

розуміючи, що $N \gg 1$. За допомогою цього означення знайдена нерівність з урахуванням явного вигляду для величини P_j набирає такого вигляду:

$$\left| \langle \sigma_1(\mathbf{a}) \sigma_2(\mathbf{b}) \rangle + \langle \sigma_1(\mathbf{a}) \sigma_2(\mathbf{b}') \rangle + \langle \sigma_1(\mathbf{a}') \sigma_2(\mathbf{b}) \rangle - \langle \sigma_1(\mathbf{a}') \sigma_2(\mathbf{b}') \rangle \right| \leq 2.$$

Це і є знаменита нерівність Джона Белла, яку він установив 1964 року.

Зробимо деякі зауваження. По-перше, ми отримали лише одну з нерівностей Белла, подібним чином їх можна вивести цілу низку. По-друге, при виведенні цієї нерівності ми на якийсь час забули про квантову механіку. Тобто ми не зверталися до квантовомеханічних принципів. Суттєвим у виведенні є гіпотеза про існування схованих параметрів. Те, що ми говорили про спіни частинок, зовсім не означає, що ми користуємось квантовою мовою. Про системи з двома можливими станами можна говорити і класичною мовою, а нерівність Белла — це звичайний аналіз результатів експерименту з визначення станів, у яких перебуває досліджувана система і які однозначно фіксує схований параметр λ . Для подальшого важливим є те, що розуміти під знаком усереднення. Саме тоді і вступає у гру квантова механіка, коли обчислення середнього ми проводимо згідно з її принципами.

Як приклад запровадимо модель двох класичних спінів із протилежними напрямками й рівномірно розподілених за кутами¹². Отже, схований параметр λ визначимо так:

$$\boldsymbol{\lambda} = \mathbf{i} \cos \lambda + \mathbf{j} \sin \lambda, \quad 0 \leq \lambda \leq 2\pi,$$

\mathbf{i}, \mathbf{j} — орти декартової системи координат. Одиничний вектор $\boldsymbol{\lambda}$ вказує напрямок власного моменту першої частинки, тобто $\boldsymbol{\lambda} \in$

¹² Див. також: А. Peres, Am. J. Phys. 745 46(7), 1978.

спіном частинки. Величина

$$\sigma_1 = \text{sign}(\lambda \mathbf{a}) = \begin{cases} 1, & (\lambda \mathbf{a}) > 0, \\ -1, & (\lambda \mathbf{a}) < 0 \end{cases}$$

визначає напрямок проєкції спіну на \mathbf{a} . Власний момент другої частинки завжди має протилежний напрямок до λ , оскільки повний момент дорівнює нулеві, тому

$$\sigma_2 = \text{sign}(-\lambda \mathbf{b}) = -\text{sign}(\lambda \mathbf{b}).$$

Під усередненням розуміємо інтегрування

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\lambda (\dots),$$

що відповідає великим значенням N . Одиначний вектор \mathbf{a} зафіксуємо вздовж x ,

$$\mathbf{a} = \mathbf{i}, \quad (\lambda \mathbf{a}) = \cos \lambda,$$

а одиначний вектор

$$\mathbf{b} = \mathbf{i} \cos \varphi_{ab} + \mathbf{j} \sin \varphi_{ab},$$

$$(\lambda \mathbf{b}) = \cos \lambda \cos \varphi_{ab} + \sin \lambda \sin \varphi_{ab} = \cos(\lambda - \varphi_{ab}),$$

де φ_{ab} — кут між векторами \mathbf{a} та \mathbf{b} ,

$$(\mathbf{a}\mathbf{b}) = \cos \varphi_{ab},$$

причому $0 \leq \varphi_{ab} \leq \pi$.

Обчислимо середнє

$$\begin{aligned} K(\varphi_{ab}) &= \langle \sigma_1(\mathbf{a})\sigma_2(\mathbf{b}) \rangle = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\lambda \text{sign}(\lambda \mathbf{a})\text{sign}(\lambda \mathbf{b}) \\ &= -\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\lambda \text{sign}(\cos \lambda)\text{sign}[\cos(\lambda - \varphi_{ab})] \end{aligned}$$

$$= -\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\lambda \operatorname{sign}[\cos(\lambda - \varphi_{ab})] + \frac{1}{2\pi} \int_{\pi/2}^{3\pi/2} d\lambda \operatorname{sign}[\cos(\lambda - \varphi_{ab})].$$

Робимо заміну змінної інтегрування $\lambda' = \lambda - \varphi_{ab}$:

$$\begin{aligned} K(\varphi_{ab}) &= -\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/2-\varphi_{ab}}^{\pi/2-\varphi_{ab}} d\lambda' \operatorname{sign}(\cos \lambda') + \frac{1}{2\pi} \int_{\pi/2-\varphi_{ab}}^{3\pi/2-\varphi_{ab}} d\lambda' \operatorname{sign}(\cos \lambda') \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/2-\varphi_{ab}}^{-\pi/2} d\lambda' - \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2-\varphi_{ab}} d\lambda' + \frac{1}{2\pi} \int_{\pi/2-\varphi_{ab}}^{\pi/2} d\lambda' - \frac{1}{2\pi} \int_{\pi/2}^{3\pi/2-\varphi_{ab}} d\lambda'. \end{aligned}$$

Елементарне інтегрування дає

$$K(\varphi_{ab}) = -1 + \frac{2\varphi_{ab}}{\pi}.$$

Підставляючи це середнє в нерівність Белла, отримаємо, що

$$\left| 2 - \frac{2}{\pi}(\varphi_{ab} + \varphi_{ab'} + \varphi_{a'b} - \varphi_{a'b'}) \right| \leq 2.$$

Неважко переконатись, що це співвідношення виконується завжди. Нехай, наприклад, ми розташуємо одиничні вектори в'язлом, починаючи з \mathbf{a}' , у такому порядку (проти годинникової стрілки): $(\mathbf{a}', \mathbf{a}, \mathbf{b}', \mathbf{b})$, то нерівність переходить у

$$\left| 2 - \frac{4}{\pi}\varphi_{ab} \right| \leq 2,$$

і оскільки $0 \leq \varphi_{ab} \leq \pi$, то вона виконується завжди. До такої ж нерівності приводять і послідовності $(\mathbf{a}', \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{b}')$, $(\mathbf{a}, \mathbf{a}', \mathbf{b}, \mathbf{b}')$ та $(\mathbf{a}, \mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{b})$, а при $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{a}', \mathbf{b}')$ маємо

$$\left| 2 - \frac{2}{\pi}(\varphi_{ab} + \varphi_{a'b}) \right| \leq 2,$$

що також завжди виконується. Перебираючи всі можливі випадки, переконуємось, що нерівність Белла для вибраної моделі має силу.

Візьмемо тепер до розгляду квантову модель. Нехай EPR-пара перебуває в синглетному сплутаному стані

$$|\Psi_{12}^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle).$$

Величини

$$\sigma_1(\mathbf{a}) = (\hat{\sigma}_1 \mathbf{a}), \quad \sigma_2(\mathbf{b}) = (\hat{\sigma}_2 \mathbf{b}),$$

де $\hat{\sigma}_1$, $\hat{\sigma}_2$ — матриці Паулі, які в одиницях $\hbar/2$ представляють спіни частинок. Власні значення операторів $\sigma_1(\mathbf{a})$ і $\sigma_2(\mathbf{b})$ також дорівнюють (± 1) . Справді,

$$\begin{aligned} \sigma_1(\mathbf{a}) &= a_x \hat{\sigma}_x + a_y \hat{\sigma}_y + a_z \hat{\sigma}_z \\ &= \begin{pmatrix} a_z & a_x - ia_y \\ a_x + ia_y & -a_z \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

і з секулярного рівняння легко знаходимо, що власне значення дорівнює $(\pm|\mathbf{a}|)$, а, за означенням, $|\mathbf{a}| = 1$. Ще простіше можна це побачити, якщо вектор \mathbf{a} спрямувати взовж осі z .

Тепер середнє

$$\langle \sigma_1(\mathbf{a}) \sigma_2(\mathbf{b}) \rangle = \langle \Psi_{12}^- | (\hat{\sigma}_1 \mathbf{a}) (\hat{\sigma}_2 \mathbf{b}) | \Psi_{12}^- \rangle.$$

Розпишемо скалярні добутки і обчислимо спочатку середнє від мішаного добутку:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{12}^- | \hat{\sigma}_1^x \hat{\sigma}_2^y | \Psi_{12}^- \rangle &= \frac{1}{2} \left(\langle \uparrow_1 | \langle \downarrow_2 | - \langle \downarrow_1 | \langle \uparrow_2 | \right) \\ &\times \hat{\sigma}_1^x \hat{\sigma}_2^y \left(| \uparrow_1 \rangle | \downarrow_2 \rangle - | \downarrow_1 \rangle | \uparrow_2 \rangle \right) \\ &= \frac{1}{2} \left[\langle \uparrow_1 | \hat{\sigma}_1^x | \uparrow_1 \rangle \langle \downarrow_2 | \hat{\sigma}_2^y | \downarrow_2 \rangle - \langle \uparrow_1 | \hat{\sigma}_1^x | \downarrow_1 \rangle \langle \downarrow_2 | \hat{\sigma}_2^y | \uparrow_2 \rangle \right. \\ &\left. - \langle \downarrow_1 | \hat{\sigma}_1^x | \uparrow_1 \rangle \langle \uparrow_2 | \hat{\sigma}_2^y | \downarrow_2 \rangle + \langle \downarrow_1 | \hat{\sigma}_1^x | \downarrow_1 \rangle \langle \uparrow_2 | \hat{\sigma}_2^y | \uparrow_2 \rangle \right]. \end{aligned}$$

Усі ці матричні елементи матриць Паулі ми добре знаємо: перший і четвертий доданки дорівнюють нулеві, оскільки діагональні елементи дорівнюють нулеві, а другий взаємно скорочується з третім. У результаті середнє

$$\langle \Psi_{12}^- | \hat{\sigma}_1^x \hat{\sigma}_2^y | \Psi_{12}^- \rangle = 0.$$

Ми вибрали x - та y -компоненти, але всі вони є рівноправними, і тому середні від усіх мішаних добутоків дорівнюють нулеві. Візьмемо тепер середнє від добутоків з однаковими компонентами і виконаємо такі ж обчислення, наприклад:

$$\langle \Psi_{12}^- | \hat{\sigma}_1^x \hat{\sigma}_2^x | \Psi_{12}^- \rangle = -1,$$

а внаслідок рівноправності yy - та zz -середні також дорівнюють (-1) . Тепер очевидно, що наше вихідне середнє (на відміну від класичного позначмо його штрихом) зводиться до скалярного добутку:

$$\begin{aligned} K'(\varphi_{ab}) &= \langle \sigma_1(\mathbf{a}) \sigma_2(\mathbf{b}) \rangle \\ &= -(\mathbf{a}\mathbf{b}) = -\cos \varphi_{ab}. \end{aligned}$$

Використовуючи ці результати, запишемо нерівність Белла в такому вигляді:

$$|(\mathbf{a}\mathbf{b}) + (\mathbf{a}\mathbf{b}') + (\mathbf{a}'\mathbf{b}) - (\mathbf{a}'\mathbf{b}')| \leq 2$$

або, зважаючи на те, що \mathbf{a} та \mathbf{b} є одиничними векторами, маємо, що

$$|\cos \varphi_{ab} + \cos \varphi_{ab'} + \cos \varphi_{a'b} - \cos \varphi_{a'b'}| \leq 2,$$

де, як і в попередньому прикладі, введено кути між відповідними одиничними векторами.

У тому, що ця нерівність порушується для деяких розташувань векторів, переконуємось на віялі $(\mathbf{a}', \mathbf{b}, \mathbf{a}, \mathbf{b}')$ з кутами в 45° між ними:

$$\begin{aligned} &\cos \varphi_{ab} + \cos \varphi_{ab'} + \cos \varphi_{a'b} - \cos \varphi_{a'b'} \\ &= 3 \cos \frac{\pi}{4} - \cos \frac{3\pi}{4} = 2\sqrt{2}. \end{aligned}$$

Для віяла $(\mathbf{b}, \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{a}')$, коли напрямки \mathbf{a} і \mathbf{b} збігаються ($\mathbf{a} = \mathbf{b}$), а кути

$$\varphi_{aa'} = \varphi_{ab'} = \varphi \quad \text{і} \quad \varphi_{a'b'} = 2\varphi,$$

ліва частина нерівності

$$|1 + 2 \cos \varphi - \cos 2\varphi| = |2 + 2(1 - \cos \varphi) \cos \varphi|.$$

Ця величина більша, ніж 2 для всіх кутів, які є меншими за $\pi/2$, $0 < \varphi < \pi/2$. Тоді як для класичного випадку ліва частина нерівності для такого віяла векторів точно дорівнює 2. Принагідно зауважимо, що сплутані стани $|\Psi_{12}^{\pm}\rangle$, $|\Phi_{12}^{\pm}\rangle$ називають також станами Белла у зв'язку з тим, що вони максимально порушують нерівності Белла.

Звідси робимо висновок, що для квантовомеханічного усереднення нерівність Белла не має місця. А це, своєю чергою, говорить про те, що гіпотеза про існування схованих параметрів у квантовій механіці не справдилась.

Загалом кажучи, таке доведення відсутності схованих параметрів, на наш погляд, не є аж таким переконливим, оскільки і без обчислень зрозуміло, що порушення нерівності Белла завдячує наявності перехресних доданків при обчисленні середніх із суперпозиційною хвильовою функцією. Для хвильових функцій, які можна факторизувати щодо першої і другої частинок, нерівність Белла буде справджуватись. Саме перехресні доданки і творять квантовомеханічні інтерференційні ефекти, що є чужими для класичної механіки. Тому запровадження класичного опису через сховані параметри з квантовомеханічним усередненням із суперпозиційною хвильовою функцією не зліквідує інтерференційних ефектів. Резюмуючи, стверджуємо, що квантова механіка без схованих параметрів є внутрішньо несуперечливою теорією.

У зв'язку зі сказаним, можна навести таку аналогію. Геометрія Евкліда вистояла дві тисячі років перед спробами вивести її п'ятий постулат про паралельні прями з чотирьох інших. Тепер ми вже знаємо, що це неможливо. Однак ці спроби врешті-решт привели до створення К. Ф. Гауссом, М. Лобачевським і Я. Болляї, незалежно один від одного, неевклідової геометрії, в якій немає твердження про паралельні прями. Але й геометрія Евкліда з її п'ятим постулатом виявилась внутрішньо несуперечливою.

Повертаючись до квантової механіки, стверджуємо, що створення теорії зі схованими параметрами з класичним описом явищ є можливим, але це не означатиме, що квантова механіка є суперечливою або неповною теорією атомних явищ.

РУХ ЧАСТИНКИ В ДЕФОРМОВАНОМУ ПРОСТОРИ

§ 99. Деформовані дужки Пуассона

Проблема вивчення властивостей фізичних систем у просторах із деформованими дужками Пуассона, або просто у деформованому просторі, якої ми торкалися в §9, потребує особливого розгляду, оскільки вона стосується фундаментальних засад механіки та вимагає додаткового аналізу концепції спостережуваних величин і зіставлення їм операторів, розвитку нових математичних методів, зокрема і наближених, для розв'язку квантовомеханічних задач, а також перегляду умов застосування квазікласичного наближення.

Отже, мова йде про те, що звична нам канонічна права частина дужок Пуассона для узагальнених координат Q та імпульсів P є дещо зміненою так, що комутатор для відповідних операторів \hat{Q} та \hat{P} в одновимірному просторі дорівнює

$$[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar f,$$

де відповідальна за деформацію величина f є, взагалі кажучи, функцією \hat{Q} і \hat{P} , $f = f(\hat{Q}, \hat{P})$, а в звичайному недеформованому просторі вона дорівнює одиниці, $f = 1$. Деформацію прийнято вважати незначною, тобто середнє значення f повинно не дуже відрізнятись від одиниці. Це, мабуть, єдина умова на f , хоча можна вимагати її інваріантності щодо перетворень Галілея чи у релятивістському випадку — інваріантності стосовно перетворень Лоренца. Однак ці умови не є обов'язковими — ми можемо вибрати деяким способом вигляд деформаційної функції в конкретній системі відліку, в якій і вивчаємо те чи інше фізичне явище. Тому що перетавні співвідношення є спотвореними, ми вже не можемо

надавати величинам, з якими зіставляємо оператори \hat{Q} та \hat{P} , змісту канонічно спряжених узагальнених координат та імпульсів.

Уперше деформовані комутаційні співвідношення досліджували у зв'язку з ідеєю квантування простору. Можна підійти до проблеми з деформацією дужок Пуассона і з чисто практичного боку при розв'язку задач на власні значення та власні функції операторів. Якщо ми маємо гамільтоніан у рівнянні Шредингера з потенціалом, який не дозволяє знайти точного аналітичного розв'язку задачі, то можна звести його до знайомого вигляду (наприклад, гамільтоніана гармонічного осцилятора), але через такі узагальнені координати та імпульси, оператори яких уже не задовольняють алгебри Гайзенберга. Переставні співвідношення між цими операторами ϵ , як кажуть, zdeформованими. Такою процедурою ми переносимо “незручний” вигляд гамільтоніана в деформацію дужок Пуассона. Іноді це дає змогу ефективніше знаходити наближені розв'язки рівняння Шредингера. Деякі деформаційні функції дозволяють такі “перекидання незручностей” із гамільтоніана на переставні співвідношення трактувати як задачу, в якій маса частинки залежить від координат (див. §9).

Можна зразу стартувати з “добрим” гамільтоніаном, але з деформованими дужками Пуассона з деякою довільною деформаційною функцією, яка залежить як від координат, так і від імпульсів. Узагалі кажучи, ми вже не завжди зможемо просто зробити зворотний перехід, тобто “перекинути” цю деформацію до гамільтоніана. Отже, такі задачі набувають самостійного інтересу, так само як і задачі про рух частинки з масою, що залежить від її координат. При цьому нас зустрічає проблема взаємного розташування в кінетичній енергії операторів імпульсів та оберненої маси.

Розгляньмо конкретний вигляд деформаційної функції f , який має стосунок до проблеми квантування простору. Отже, нехай задано комутатор

$$[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar(1 + \beta\hat{P}^2), \quad \beta > 0.$$

Покажемо, що існує мінімальне значення величини $\langle(\widehat{\Delta Q})^2\rangle$, яке не дорівнює нулеві. Із співвідношення невизначеностей Гайзенберга маємо:

$$\langle(\widehat{\Delta Q})^2\rangle\langle(\widehat{\Delta P})^2\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}(1 + \beta\langle\hat{P}^2\rangle)^2,$$

$$\langle (\widehat{\Delta Q})^2 \rangle \langle (\widehat{\Delta P})^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \left[1 + \beta \langle \hat{P} \rangle^2 + \beta \langle (\widehat{\Delta P})^2 \rangle \right]^2,$$

$$\langle (\widehat{\Delta Q})^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \left[\frac{(1 + \beta \langle \hat{P} \rangle^2)^2}{\langle (\widehat{\Delta P})^2 \rangle} + 2\beta(1 + \beta \langle \hat{P} \rangle^2) + \beta^2 \langle (\widehat{\Delta P})^2 \rangle \right].$$

При заданому $\langle \hat{P} \rangle$ права частина цієї нерівності набуває мінімального значення за умови, що

$$-\frac{(1 + \beta \langle \hat{P} \rangle^2)^2}{\langle (\widehat{\Delta P})^2 \rangle^2} + \beta^2 = 0.$$

Використовуючи звідси значення

$$\langle (\widehat{\Delta P})^2 \rangle = \frac{1 + \beta \langle \hat{P} \rangle^2}{\beta},$$

знаходимо, що

$$\langle (\widehat{\Delta Q})^2 \rangle \geq \langle (\widehat{\Delta Q})^2 \rangle_{\min},$$

де

$$\langle (\widehat{\Delta Q})^2 \rangle_{\min} = \hbar^2 \beta (1 + \beta \langle \hat{P} \rangle^2).$$

Оскільки $\beta > 0$, то й мінімальне значення величини $\langle (\widehat{\Delta Q})^2 \rangle$ не дорівнює нулеві.

Якщо під \hat{Q}, \hat{P} розуміти узагальнені координати та імпульси у просторі з дужкою Пуассона, що zdeформована функцією $f = 1 + \beta \hat{P}^2$, про що йшла мова в §9, то (при $\langle \hat{P} \rangle = 0$) доходимо висновку, що в такому просторі існує квант довжини $\sqrt{\langle (\widehat{\Delta Q})^2 \rangle_{\min}} = \hbar \sqrt{\beta}$. Оскільки середнє квадратичне відхилення величини, яку представляє \hat{Q} , не дорівнює нулеві, то це означає, що в такому “квантованому просторі” оператор \hat{Q} не має власних значень, згідно з §9.

Насамкінець розглянемо умову квантування Бора–Зоммерфельда у змінних (Q, P) . Для канонічно-спряжених

координат q та імпульсів p умову квантування записуємо через площу, обмежену фазовою траєкторією (див. §30):

$$\int \int dq dp = 2\pi\hbar(n + \nu),$$

$n = 0, 1, 2, \dots$, і величину ν визначають граничні умови, $0 \leq \nu < 1$.

Перейдемо від канонічних змінних (q, p) до нових величин Q, P , класична дужка Пуассона яких дорівнює f :

$$\{Q, P\} = f.$$

Отже маємо

$$\int \int J dQ dP = 2\pi\hbar(n + \nu),$$

де якобіан переходу

$$J = \frac{\partial(q, p)}{\partial(Q, P)} = 1 \left/ \frac{\partial(Q, P)}{\partial(q, p)} \right.$$

і оскільки обернений якобіан переходу

$$\frac{\partial(Q, P)}{\partial(q, p)} = \frac{\partial Q}{\partial q} \frac{\partial P}{\partial p} - \frac{\partial Q}{\partial p} \frac{\partial P}{\partial q} = \{Q, P\} = f,$$

то умова квантування Бора–Зоммерфельда у просторах із деформованими дужками Пуассона є такою

$$\int \int \frac{dQ dP}{f} = 2\pi\hbar(n + \nu), \quad 0 \leq \nu < 1.$$

Щодо умов застосовності цього правила квантування, то вони потребують детальнішого дослідження, зокрема величина ν може залежати від параметрів деформації, які входять у функцію f .

Приклад. Знайти оцінку знизу енергії гармонічного осцилятора з гамільтоніаном

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \hat{Q}^2$$

у просторі з мінімальною довжиною.

Для середньої енергії в припущенні, що $\langle \hat{P} \rangle = 0$, $\langle \hat{Q} \rangle = 0$ і з урахуванням того, що тепер

$$\langle \hat{Q}^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \left[\frac{1}{\langle \hat{P}^2 \rangle} + 2\beta + \beta^2 \langle \hat{P}^2 \rangle \right],$$

знаходимо нерівність:

$$E \geq \frac{\langle \hat{P}^2 \rangle}{2m} \left[1 + \left(\frac{\beta m \hbar \omega}{2} \right)^2 \right] + \frac{m \hbar^2 \omega^2}{8 \langle \hat{P}^2 \rangle} + \beta \frac{m \hbar^2 \omega^2}{4}.$$

Мінімізує праву частину цієї нерівності величина

$$\langle \hat{P}^2 \rangle = \frac{m \hbar \omega}{2} \sqrt{1 + \left(\frac{\beta m \hbar \omega}{2} \right)^2},$$

і в результаті маємо, що

$$E \geq \frac{\hbar \omega}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\beta m \hbar \omega}{2} \right)^2} + \frac{\beta m \hbar \omega}{2} \right].$$

Отже, енергія основного стану гармонічного осцилятора в просторах, де існує мінімальна довжина, є вищою, ніж у звичайному просторі.

§ 100. Гармонічний осцилятор у квантованому просторі

Розглянемо гармонічний осцилятор із гамільтоніаном

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{Q}^2}{2}$$

у просторі з деформованими дужками Пуассона,

$$[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar(1 + \beta \hat{P}^2), \quad \beta > 0,$$

коли, як показано в попередньому параграфі, існує мінімальна довжина $\hbar\sqrt{\beta}$. Знайдемо рівні енергії такої моделі.

Працюємо в імпульсному зображенні ($\hat{P} = P$) і вводим нову змінну p таким співвідношенням:

$$P = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \operatorname{tg}(p\sqrt{\beta}), \quad -\pi/2 \leq p\sqrt{\beta} \leq \pi/2.$$

Легко переконатись, що тепер оператор $\hat{Q} = i\hbar d/dp$. Справді, комутатор

$$\begin{aligned} [\hat{Q}, P] &= \frac{i\hbar}{\sqrt{\beta}} \frac{d \operatorname{tg}(p\sqrt{\beta})}{dp} = \frac{i\hbar}{\cos^2(p\sqrt{\beta})} \\ &= i\hbar \left[1 + \operatorname{tg}^2(p\sqrt{\beta}) \right] = i\hbar(1 + \beta P^2) \end{aligned}$$

збігається з вихідним, і отже, оператори p та \hat{Q} являють собою канонічно спряжені динамічні змінні, $[\hat{Q}, p] = i\hbar$. Гамільтоніан записуємо через нову змінну p :

$$\hat{H} = \frac{\text{tg}^2(p\sqrt{\beta})}{2m\beta} - \frac{m\omega^2\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dp^2}$$

або

$$\hat{H} = -\frac{m\omega^2\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dp^2} + \frac{1}{2m\beta \cos^2(p\sqrt{\beta})} - \frac{1}{2m\beta}.$$

Як бачимо, ми звели цю задачу до задачі з прикладу 1 до параграфа §23, якщо в ньому зробити такі заміни: $x \rightarrow p$, $m \rightarrow 1/m\omega^2$, $a \rightarrow 1/\sqrt{\beta}$, $U_0 \rightarrow 1/2m\beta$. Тому, використовуючи результат із цього прикладу, зразу виписуємо шукані рівні енергії:

$$E_n = \frac{\beta m \hbar^2 \omega^2}{8} \left[1 + 2n + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{\beta m \hbar \omega} \right)^2} \right]^2 - \frac{1}{2m\beta},$$

$n = 0, 1, 2, \dots$. Розкриваючи квадрат, переписуємо цей вираз так:

$$E_n = \hbar\omega \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \sqrt{1 + \left(\frac{\beta m \hbar \omega}{2} \right)^2} + \frac{\beta m \hbar \omega}{2} \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right) \right].$$

Вираз для енергії основного стану, $n = 0$, узгоджується з результатом, який ми отримали в прикладі до попереднього параграфа.

Якщо деформація дужок Пуассона відсутня ($\beta = 0$), то маємо звичайні рівні енергії для гармонічного осцилятора. Для великих значень параметра деформації β маємо $E_n = \beta m \hbar^2 \omega^2 (n+1)^2/2$, і залежність рівнів енергії від квантового числа n є квадратичною, як і для частинки, що рухається в прямокутній потенціальній ямі з безмежно високими стінками.

Приклад. Розрахувати рівні енергії гармонічного осцилятора з деформацією $f = 1 + \beta P^2$ з умови квантування Бора-Зоммерфельда:

$$\int \int \frac{dQ dP}{1 + \beta P^2} = 2\pi\hbar(n + \nu),$$

$$\frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2 Q^2}{2} = E.$$

Потрібний нам інтеграл

$$\begin{aligned}
 I &= \int \int \frac{dQ dP}{1 + \beta P^2} = \int_{-\sqrt{2mE}}^{\sqrt{2mE}} \frac{dP}{1 + \beta P^2} \int_{-Q_0}^{Q_0} dQ \\
 &= 2\sqrt{\frac{2}{m\omega^2}} \int_{-\sqrt{2mE}}^{\sqrt{2mE}} \frac{dP}{1 + \beta P^2} \sqrt{E - \frac{P^2}{2m}},
 \end{aligned}$$

де

$$Q_0 = \sqrt{\frac{2}{m\omega^2} \left(E - \frac{P^2}{2m} \right)},$$

після заміни змінної інтегрування, $P = \sqrt{2mE} \sin x$, $0 \leq x \leq \pi/2$, легко бере-мо:

$$I / \frac{8E}{\omega} = \int_0^{\pi/2} \frac{\cos^2 x}{1 + 2\beta m E \sin^2 x} dx = \frac{\pi}{4\beta m E} \left(\sqrt{1 + 2\beta m E} - 1 \right).$$

Тепер з умови квантування знаходимо рівні енергії:

$$E_n = \hbar\omega \left[(n + \nu) + \frac{\beta m \hbar \omega}{2} (n + \nu)^2 \right], \quad n = 0, 1, \dots$$

При $\beta = 0$, як відомо, величина $\nu = 1/2$, а при $\beta \neq 0$ ця величина, взагалі кажучи, є функцією β . Якщо вибрати

$$\nu = \frac{1}{2} + \frac{1}{\beta m \hbar \omega} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\beta m \hbar \omega}{2} \right)^2} - 1 \right],$$

то ми отримаємо точний результат, наведений у тексті цього параграфа.

§ 101. Рух у центрально-симетричному полі в N -вимірному просторі з деформованою алгеброю Гайзенберґа

Розглянемо рух частинки в N -вимірному просторі в силовому полі з гамільтоніаном

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + NU \left(\frac{\hat{Q}}{\sqrt{N}} \right),$$

де компоненти операторів $\hat{\mathbf{P}} = (\hat{P}_1, \dots, \hat{P}_N)$ та $\hat{\mathbf{Q}} = (Q_1, \dots, Q_N)$ задовольняють комутаційні співвідношення,

$$[\hat{Q}_j, \hat{Q}_k] = 0,$$

$$[\hat{Q}_j, \hat{P}_k] = i\hbar\delta_{jk}f,$$

$$[\hat{P}_j, \hat{P}_k] = -i\hbar\frac{\partial f}{\partial \hat{Q}}\hat{Q}^{-1}(\hat{Q}_j\hat{P}_k - \hat{Q}_k\hat{P}_j),$$

$$i, j = 1, \dots, N,$$

з деформаційною функцією $f = f(\hat{Q})$, яка, як і потенціальна енергія U , має центральну симетрію і залежить від $\hat{Q} = (\hat{Q}_1^2 + \dots + \hat{Q}_N^2)^{1/2}$. Оператори \hat{Q}_j, \hat{P}_k задовольняють також тотожність Якобі (див. §9), причому комутатор

$$[\hat{P}_j, f] = -i\hbar f \frac{\partial f}{\partial \hat{Q}} \hat{Q}^{-1} \hat{Q}_j.$$

Фактично переставні співвідношення між компонентами оператора $\hat{\mathbf{Q}}$ та між компонентами операторів $\hat{\mathbf{Q}}$ та $\hat{\mathbf{P}}$ ми постулюємо, а переставні співвідношення між компонентами оператора $\hat{\mathbf{P}}$ є наслідком тотожності Якобі.

Задача полягає у знаходженні власних значень виписаного вище гамільтоніана. Вона є деяким узагальненням задачі, яку ми розглядали в §99.

У нашому випадку, якщо взяти деформаційну функцію

$$f = 1 + \nu\hat{Q}^2,$$

то в одновимірному просторі ($N = 1$) приходимо до задачі з існуванням мінімального значення середнього квадрата імпульсу¹. Справді, зі співвідношень невизначеностей Гайзенберга, ко-

¹Історично склалось так, що позначення сталої ν в деформаційній функції f , яка залежить від координат Q , збігається з позначенням сталої ν , що входить у формулу квазікласичного квантування Бора-Зоммерфельда. Сподіваємось, що Читач розрізнятиме їх і дасть собі раду з цим "випадковим виродженням".

ли середні значення $\langle \hat{Q} \rangle = 0$, $\langle \hat{P} \rangle = 0$, маємо що

$$\langle \hat{Q}^2 \rangle \langle \hat{P}^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \left(1 + \nu \langle \hat{Q}^2 \rangle \right)^2.$$

Звідки знаходимо, що завжди

$$\langle \hat{P}^2 \rangle \geq \langle \hat{P}^2 \rangle_{\min} = \hbar^2 \nu.$$

Це означає, що для вільної частинки ($U = 0$) існує мінімальне значення її кінетичної енергії

$$E_{\min} = \frac{\langle \hat{P}^2 \rangle_{\min}}{2m} = \frac{\hbar^2 \nu}{2m}.$$

Запишемо рівняння на власні значення енергії E ,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

використовуючи нові оператори $\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_1, \dots, \hat{p}_N)$ і $\hat{\mathbf{q}} = (\hat{q}_1, \dots, \hat{q}_N)$, які введемо так:

$$\hat{\mathbf{p}} = f^{-1/2} \hat{\mathbf{P}} f^{-1/2},$$

$$\hat{\mathbf{q}} = \hat{\mathbf{Q}}.$$

Ці оператори, як легко переконатись, задовольняють стандартні комутаційні співвідношення:

$$[\hat{q}_j, \hat{q}_k] = 0,$$

$$[\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0,$$

$$[\hat{q}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk}.$$

Отже, рівняння на власні значення зводимо до такого:

$$\left[\frac{f^{1/2} \hat{\mathbf{P}} f \hat{\mathbf{P}} f^{1/2}}{2m} + NU \left(\frac{\hat{\mathbf{q}}}{\sqrt{N}} \right) \right] \Psi = E\Psi.$$

Ми можемо його інтерпретувати як рівняння Шредингера для частинки, що рухається в полі силового центра в середовищі, у якому вона має ефективну масу, залежну від координати q , $m \rightarrow m f^{-2}$, із симетризованим розташуванням некомутаючих величин в операторі кінетичної енергії. Оператори \mathbf{q} та $\hat{\mathbf{p}}$, завдяки

комутаційним співвідношенням, трактуємо як оператори канонічно спряжених узагальнених координат та імпульсів.

Уведенням хвильової функції

$$\bar{\psi} = f^{1/2}\Psi$$

наше рівняння можна записати ще й так:

$$\left[\frac{f\hat{\mathbf{p}}f\hat{\mathbf{p}}}{2m} + NU \left(\frac{\hat{q}}{\sqrt{N}} \right) \right] \bar{\psi} = E\bar{\psi}.$$

Надалі працюватимемо в q -зображенні, коли

$$\hat{\mathbf{q}} = \mathbf{q} = (q_1, \dots, q_N),$$

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_N} \right).$$

Уведемо тепер до розгляду замість $\bar{\psi}$ хвильову функцію

$$\psi = f^{1/2}\bar{\psi} = f\Psi,$$

для якої знаходимо рівняння:

$$\left[\frac{f^{3/2}\hat{\mathbf{p}}f\hat{\mathbf{p}}f^{-1/2}}{2m} + NU \left(\frac{q}{\sqrt{N}} \right) \right] \psi = E\psi.$$

Беручи до уваги, що функція f залежить лише від довжини вектора q , розпишемо це рівняння в явному вигляді:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 f^2}{2m} \nabla^2 + NU \left(\frac{q}{\sqrt{N}} \right) - \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{df}{dq} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{4m} f \left[\frac{(N-1)}{q} \frac{df}{dq} + \frac{d^2 f}{dq^2} \right] \right\} \psi = E\psi.$$

Далі внаслідок центральної симетрії нашої задачі, розділяємо кутові й радіальну змінні, як це детально зроблено в §44, і отримуємо рівняння для радіальної хвильової функції $R(q)$, яке після підстановки

$$R(q) = q^{-\frac{N-1}{2}} f^{1/2} \chi,$$

для нової функції χ набирає вигляду:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\hbar^2 f^2}{2mq^2} l^*(l^* + 1) + NU \left(\frac{q}{\sqrt{N}} \right) + \frac{\hbar^2 f}{4mq} \frac{df}{dq} (N - 1) \right] \chi = E\chi,$$

де орбітальне квантове число

$$l^* = l + \frac{N - 3}{2},$$

причому $0 \leq q < \infty$, а нова змінна x визначена співвідношенням

$$dx = dq/f.$$

Зауважимо, що рівняння для функції χ можна було написати й зразу з рівняння для $\bar{\psi}$, уводячи вектор \mathbf{x} , який має той самий напрямок, що й \mathbf{q} , а його довжина x визначена попереднім співвідношенням. Функція f може бути як додатною, так і від'ємною, оскільки рівняння є інваріантним щодо заміни f на $(-f)$. Нагадаємо також, що при $N = 1$ величина $l = 0, 1$.

Перейдімо до нових змінних

$$q' = \frac{q}{\sqrt{N}}, \quad x' = \frac{x}{\sqrt{N}},$$

причому штриховані величини q' та x' зв'язані між собою тим самим рівнянням, що й нештриховані, з функцією $f = f(q')$. Надалі для зручності запису штрихи з нових змінних знімаємо: $q' \rightarrow q$, $x' \rightarrow x$. У результаті наше рівняння набирає такого вигляду:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} + w(x) \right] \chi = \frac{E}{N} \chi,$$

$$m^* = N^2 m,$$

де ефективний потенціал

$$w(x) = U(q) + \frac{\hbar^2 f^2}{2m^* q^2} l^*(l^* + 1) + \frac{\hbar^2 f}{4m^* q} \frac{df}{dq} (N - 1),$$

де функцію $q = q(x) \geq 0$ визначаємо згідно зі співвідношеннями між x та f :

$$x = \int \frac{dq}{f(q)} + \text{const},$$

стала величина визначає межі області зміни x .

Отже, ми звели вихідну задачу на власні значення з вихідним гамільтоніаном до одновимірного рівняння Шредингера з ефективним потенціалом $w(x)$, залежним від змінної x через величину $q = q(x)$. Причому другий доданок у ефективному потенціалі — це “спотворений” функцією f відцентровий потенціал, який дорівнює нулеві при $N = 1$, а останній доданок, що також зникає в одновимірному просторі, дає внесок до потенціальної енергії частинки, унаслідок своєрідних комутаційних співвідношень.

Для деяких класів потенціалів та деформаційних функцій рівняння для функції χ допускає точний аналітичний розв’язок. У тих випадках, коли це неможливо, це рівняння дозволяє розв’язувати його методом теорії збурень за степенями $1/N$. Докладно такий підхід описано в §47, де знайдено явний вигляд поправок для власних значень енергій.

На завершення розглянемо гармонічний осцилятор із деформацією. Отже, нехай потенціальна енергія

$$U = m\omega^2 q^2/2,$$

а функцію f виберемо у вигляді

$$f(q) = 1 + \nu N q^2.$$

При $\nu = 0$ приходимо до звичайного N -вимірного гармонічного осцилятора з частотою ω .

Тепер ефективний потенціал дорівнює:

$$w(x) = \left[\frac{m\omega^2}{2} + \frac{\hbar^2 \nu^2 l^*(l^* + 1)}{2m} + \frac{\hbar^2 \nu^2}{2m} (N - 1) \right] q^2 + \frac{\hbar^2 l^*(l^* + 1)}{2m^* q^2} + \frac{\hbar^2 \nu}{2m^*} (N - 1) N + \frac{\hbar^2 \nu l^*(l^* + 1) N}{m^*},$$

а з рівняння, яке зв’язує x та q , маємо, що

$$q = \frac{1}{\sqrt{\nu N}} \text{tg}(x\sqrt{\nu N}).$$

Підстановка цього виразу в рівняння для $w(x)$ приводить нас після елементарних перетворень до такого ефективного потенціалу:

$$w(x) = \frac{\hbar^2 \nu}{2mN} \left\{ \frac{A(A-1)}{\cos^2 y} + \frac{B(B-1)}{\sin^2 y} - \left(\frac{m\omega}{\hbar\nu} \right)^2 \right\},$$

$$A = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{4l(l+N-2) + N^2 + \left(\frac{2m\omega}{\hbar\nu} \right)^2},$$

$$B = \frac{N+2l-1}{2},$$

$$y = x\sqrt{\nu N}.$$

Радіальне рівняння з таким потенціалом має точний розв'язок (див. Приклад 2 до §23):

$$E_{n_r, l} \Big/ \frac{\hbar^2 \nu}{2m} = (A + B + 2n_r)^2 - \left(\frac{m\omega}{\hbar\nu} \right)^2,$$

$n_r = 0, 1, 2, \dots$ — радіальне квантове число. У нашому випадку

$$E_{n_r, l} = \frac{\hbar^2 \nu}{2m} \left\{ \left(\frac{N}{2} + l + 2n_r \right) \sqrt{4l(l+N-2) + N^2 + \left(\frac{2m\omega}{\hbar\nu} \right)^2} + \left(\frac{N}{2} + l + 2n_r \right)^2 + l(l+N-2) + \frac{N^2}{4} \right\}.$$

Цей розв'язок при $N = 1$, зрозуміло, збігається для квантових чисел $n = 2n_r + l$, $l = 0, 1$ з тим, який ми отримали в §100 для гармонічного осцилятора при очевидних замінах: ν на β , а також $1/m$ на $m\omega^2$ і навпаки. Цікаво також, що завдяки тому, що $f \neq 1$ дискретний спектр для енергії існує і для "вільної" частинки, коли потенціальна енергія U дорівнює нулеві, $\omega = 0$.

Приклад 1. Логарифмічний потенціал

Розгляньмо модельну задачу з логарифмічним потенціалом:

$$U(q) = \begin{cases} \infty, & q < 0, \\ \frac{U_0}{N} \ln^2 \left(\frac{q}{q_0} \right), & q \geq 0 \end{cases}.$$

з деформаційною функцією f

$$f = q\nu\sqrt{N},$$

U_0, q_0 — сталі величини. З рівняння, яке зв'язує q з x , у нашому випадку знаходимо

$$q = q_0 e^{\nu\sqrt{N}x}.$$

Сталу інтегрування тут підібрано так, щоб $q = q_0$ при $x = 0$, причому змінна x набуває всі значення з дійсної осі: $-\infty < x < \infty$.

Із виразу для ефективного потенціалу маємо:

$$w(x) = U_0\nu^2x^2 + \frac{\hbar^2\nu^2}{8mN} \\ \times [(N+2l-1)(N+2l-3) + 2(N-1)].$$

Із цим потенціалом рівняння на власні значення зводиться до задачі про гармонічний осцилятор із частотою $\nu\sqrt{2U_0/m^*}$. Отже, власні значення енергії

$$E_{n,l} = \hbar\nu\sqrt{\frac{2U_0}{m}} \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2\nu^2}{8m} \\ \times [(N+2l-1)(N+2l-3) + 2(N-1)], \\ n = 0, 1, 2, \dots$$

Приклад 2. Лінійний потенціал

Розглянемо ще одну модельну систему з потенціалом, лінійним за q

$$U(q) = \begin{cases} -\frac{\mu}{\sqrt{N}}q, & q > 0, \\ \infty, & q \leq 0 \end{cases}$$

з екзотичною деформацією

$$f = -\nu Nq^2,$$

причому $\mu > 0, \nu > 0$. Тепер змінна

$$x = \frac{1}{\nu Nq}, \quad 0 \leq x < \infty,$$

а ефективний потенціал

$$w(x) = -\frac{\mu}{\nu N\sqrt{N}x} \\ + \frac{\hbar^2}{2mx^2} \left[\frac{(N+2l-1)(N+2l-3)}{4} + (N-1) \right].$$

Як бачимо, тепер задача обчислення власних значень енергії з рівняння зводиться до кулонівської і в результаті легко знаходимо

$$E_{n,l} = -2m \left(\frac{\mu}{\nu \hbar} \right)^2 \left[2n + 1 + \sqrt{(N + 2l)^2 - 8l} \right]^{-2},$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

§ 102. Атом водню в деформованому просторі

Обчислимо спектр власних значень енергії для частинки, яка рухається в силовому полі кулонівського потенціалу

$$NU \left(\frac{Q}{\sqrt{N}} \right) = -\frac{e^2}{Q},$$

$$U(q) = -\frac{e^2}{qN\sqrt{N}},$$

(e — заряд) з деформаційною функцією

$$f(q) = 1 + \nu\sqrt{N}q.$$

Використовуючи загальні результати теорії з попереднього параграфа знаходимо ефективний потенціал:

$$w(x) = -\frac{1}{qN\sqrt{N}} \left(e^2 - \frac{\hbar^2\nu}{m} l^*(l^* + 1) - \frac{\hbar^2\nu(N-1)}{4m} \right) + \frac{\hbar^2 l^*(l^* + 1)}{2mN^2 q^2} + \frac{\hbar^2 \nu^2}{2mN^2} \left[l^*(l^* + 1) + \frac{N-1}{2} \right],$$

причому зв'язок між змінними x та q є таким:

$$x = \frac{1}{\nu\sqrt{N}} \ln \left| 1 + \nu\sqrt{N}q \right| + \text{const.}$$

Покладаємо $\text{const} = 0$, тоді x змінюється в межах: $0 \leq x < \infty$. Після підстановки величини

$$q = \frac{e^{\nu\sqrt{N}x} - 1}{\nu\sqrt{N}}$$

в ефективний потенціал знаходимо:

$$w(x) = \frac{\hbar^2 \nu^2}{8mN} \left\{ \frac{A(A-1)}{\operatorname{sh}^2 y} - \frac{2B}{\operatorname{th} y} + \frac{4m}{\hbar^2 \nu} \left(e^2 + \frac{\hbar^2 \nu}{2m} \left[l^*(l^* + 1) + \frac{N-1}{2} \right] \right) \right\},$$

$$A = l^* + 1,$$

$$B = \frac{2m}{\hbar^2 \nu} \left(e^2 - \frac{\hbar^2 \nu}{2m} l^*(l^* + 1) - \frac{\hbar^2 \nu}{4m} (N-1) \right),$$

$$y = x\nu\sqrt{N}/2.$$

Радіальне рівняння з таким потенціалом має точний розв'язок (див. Приклад 3 з §23):

$$E \left/ \frac{\hbar^2 \nu^2}{8m} \right. = - (A + n_r)^2 - \frac{B^2}{(A + n_r)^2} + \frac{4m}{\hbar^2 \nu} \left(e^2 + \frac{\hbar^2 \nu}{2m} \left[l^*(l^* + 1) + \frac{N-1}{2} \right] \right)$$

за умови $B > A^2$, радіальне квантове число $n_r = 0, 1, 2, \dots$

Остаточно маємо для спектра:

$$E_{n,l} = -\frac{\hbar^2 \nu^2}{8m} n^2 - \frac{m}{2\hbar^2 n^2} \left(e^2 - \frac{\hbar^2 \nu}{2m} \left[l^*(l^* + 1) + \frac{N-1}{2} \right] \right)^2 + \frac{\nu}{2} \left(e^2 + \frac{\hbar^2 \nu}{2m} \left[l^*(l^* + 1) + \frac{N-1}{2} \right] \right),$$

де $n = n_r + l^* + 1 = n_r + l + (N-1)/2$ — головне квантове число. Причому зв'язані стани існують за умови, що

$$e^2 - \frac{\hbar^2 \nu}{4m} (N-1) > \frac{\hbar^2 \nu}{2m} (l^* + 1)(2l^* + 1).$$

При $\nu = 0$ отримуємо відомий спектр енергії для кулонівського потенціалу в просторі N вимірів (див. §44):

$$E_{n,l} = -\frac{me^4}{2\hbar^2[n_r + l + (N - 1)/2]^2}.$$

Якщо вимірність простору $N = 3$, то отримуємо такий вираз²:

$$E_{n,l} = -\frac{\hbar^2\nu^2}{8m}n^2 - \frac{m}{2\hbar^2n^2} \left(e^2 - \frac{\hbar^2\nu}{2m} [l(l+1) + 1] \right)^2 + \frac{\nu}{2} \left(e^2 + \frac{\hbar^2\nu}{2m} [l(l+1) + 1] \right), \quad n = n_r + l + 1.$$

Приклад 1. Обчислити з умов квантування Бора–Зоммерфельда енергетичні рівні атома водню в просторі з мінімальною довжиною $\hbar\sqrt{\beta}$, коли деформаційна функція $f = 1 + \beta P_r^2$, P_r – радіальна компонента імпульсу.

Виходимо з “радіальної” умови квантування,

$$\int \int \frac{dr dP_r}{1 + \beta P_r^2} = 2\pi\hbar(n_r + \nu),$$

де $n_r = 0, 1, 2, \dots$, а $0 \leq \nu < 1$ і, повторюючи розрахунки, виконані в Прикладі 3 до §30, зводимо ліву частину цього рівняння до табличного інтеграла

$$4p_\varphi b \int_0^{\pi/2} \frac{\cos^2 x}{(1 + b \sin^2 x)(1 + 2\beta m|E| \sin^2 x)} dx = \frac{2\pi p_\varphi}{1 - 2\beta m|E|} \left(\frac{me^2}{p_\varphi \sqrt{2m|E|}} - \sqrt{1 - 2\beta m|E| + \beta(me^2/p_\varphi)^2} \right).$$

Тут $b = (me^2\epsilon)^2/p_\varphi^2 2m|E|$, $\epsilon = \sqrt{1 - 2|E|p_\varphi^2/me^4}$ – ексцентриситет, момент імпульсу $p_\varphi = \hbar(l + 1/2)$, $l = 0, 1, 2, \dots$. Тепер умова квантування є такою:

$$\frac{me^2}{\sqrt{2m|E|}} = \hbar(n_r + \nu)(1 - 2\beta m|E|) + p_\varphi \sqrt{1 - 2\beta m|E| + \beta(me^2/p_\varphi)^2}.$$

Якщо $\nu = 1/2$, то з цього рівняння в лінійному наближенні по β знаходимо

$$E_{n,l} = -\frac{me^4}{2\hbar^2n^2} \left[1 - 2\beta \left(\frac{me^2}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2} \left(\frac{n}{2l+1} + \frac{2l+1}{4n} - 1 \right) \right],$$

²Цей вираз уперше знайдено у статті: С. Quesne, V. M. Tkachuk, J. Phys. A **37**, 4267 (2004).

де $n = n_r + l + 1$ — головне квантове число. Маємо тонку структуру спектра — деформація знімає виродження за орбітальним квантовим числом l . При $\beta \rightarrow \infty$, $E_{n_r} = -e^2/\hbar\sqrt{\beta}(2n_r + 1)$.

Приклад 2. Обчислити з умов квантування Бора–Зоммерфельда енергетичні рівні частинки в кулонівському полі $U = -e^2/r$ з масою, залежною від радіальної координати r , $m^* = m(1 + a/r)$, $m > 0$, $a > 0$.

Запишемо вираз для енергії частинки, використовуючи сферичні координати:

$$E = \frac{p_r^2}{2m^*} + \frac{p_\varphi^2}{2m^*r^2} - \frac{e^2}{r},$$

тут узагальнений імпульс $p_\varphi = \hbar(l + 1/2)$, орбітальне квантове число $l = 0, 1, 2, \dots$. З цього виразу знаходимо радіальну компоненту імпульсу

$$p_r = \sqrt{2m^* \left(\frac{e^{*2}}{r} + E \right) - \frac{p_\varphi^{*2}}{r^2}},$$

де

$$\begin{aligned} p_\varphi^{*2} &= p_\varphi^2 - 2mae^2, \\ e^{*2} &= e^2 + aE. \end{aligned}$$

Ми звели наш приклад до стандартної квазікласичної задачі про атом водню (див. Приклад 3 до §30). Зв'язані стани існують за умови, що $p_\varphi^{*2} > 0$, $e^2 + aE > 0$:

$$E = -\frac{m^* e^{*4}}{2\hbar^2 (n_r + l^* + 1)^2},$$

де радіальне квантове число $n_r = 0, 1, 2, \dots$, а ефективне орбітальне квантове число

$$l^* = \sqrt{(l + 1/2)^2 - 2a/a_B} - 1/2.$$

Розв'язуючи квадратне рівняння для енергії E , остаточно маємо:

$$E_{n,l} = -\frac{e^2}{a} + \frac{\hbar^2 n^{*2}}{ma^2} \left(\sqrt{1 + \frac{2a}{n^{*2}a_B}} - 1 \right),$$

де ефективне головне квантове число

$$n^* = n_r + l^* + 1.$$

Знак перед радикалом вибираємо так, щоб при $a = 0$ цей вираз переходив у формулу Бора для енергетичних рівнів атома водню. З умови існування зв'язаних станів виходить, що $a < a_B/8$.

§ 103. Проблема Кеплера в теорії Дірака з деформацією

Розглянемо задачу про рух релятивістської частинки з масою, що залежить від координат, у просторі з деформованою алгеброю Гайзенберга. Крім загального аналізу, ми знайдемо також точний розв'язок рівняння Дірака для руху частинки в кулонівському полі для певних залежностей від координат маси частинки та деформаційної функції³.

Почнемо з рівняння Дірака для частинки з потенціальною енергією U у стандартних позначеннях:

$$\left[(\hat{\alpha}\hat{\mathbf{P}})c + m^*c^2\hat{\beta} + U \right] \Psi = E\Psi,$$

де $\hat{\alpha}, \hat{\beta}$ — матриці Дірака, а координати та імпульси задовольняють переставні співвідношення з деформованою алгеброю Гайзенберга,

$$\begin{cases} [x_j, x_k] = 0, \\ [x_j, \hat{P}_k] = i\hbar\delta_{jk}f, \\ [\hat{P}_j, \hat{P}_k] = -i\hbar\left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\hat{P}_k - \frac{\partial f}{\partial x_k}\hat{P}_j\right), \quad (j, k) = 1, 2, 3; \end{cases}$$

з деформаційною функцією $f = f(x, y, z)$, яка залежить лише від координат частинки. Припускаємо, що й маса частинки m замінена на деяку ефективну масу m^* , яка також залежить від координат частинки:

$$m^* = mf_1, \quad f_1 = f_1(x, y, z).$$

Запровадження в рівняння Дірака функцій f та f_1 означає введення додаткових сил, які діють на частинку, крім тих, що представлені функцією U .

Уведемо новий імпульс:

$$\hat{\mathbf{p}} = f^{-1/2}\hat{\mathbf{P}}f^{-1/2},$$

$$\hat{\mathbf{P}} = f^{1/2}\hat{\mathbf{p}}f^{1/2},$$

³Див. також: І. О. Vakarchuk, J. Phys. A **38**, 7567 (2005).

так, що координати та нові імпульси є канонічно спряженими,

$$\begin{cases} [x_j, x_k] = 0, \\ [x_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk}, \\ [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0. \end{cases}$$

Тепер рівняння Дірака стає таким:

$$\left[f^{1/2}(\hat{\alpha}\hat{p})f^{1/2}c + mc^2f_1\hat{\beta} + U \right] \Psi = E\Psi.$$

Зробимо перетворення

$$\bar{\Psi} = f^{1/2}\Psi,$$

у результаті якого рівняння Дірака для нової функції $\bar{\Psi}$ набирає вигляду:

$$\left[f(\hat{\alpha}\hat{p})c + mc^2f_1\hat{\beta} + U \right] \bar{\Psi} = E\bar{\Psi}.$$

Ми можемо дивитись на це рівняння, як на звичайне рівняння Дірака, у якому матриці Дірака $\hat{\alpha}, \hat{\beta}$ множаться на деякі, залежні від координат, масштабні множники f, f_1 : $\hat{\alpha}' = f\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}' = f_1\hat{\beta}$. Компоненти матриці $\hat{\alpha}'$ та матриця $\hat{\beta}'$ між собою антикомутують, квадрати компонент матриці $\hat{\alpha}'$ дорівнюють f^2 , а квадрат $\hat{\beta}'$ дорівнює f_1^2 .

Перш ніж починати розмову про точні розв'язки рівняння доцільно перейти в рівнянні Дірака до нерелятивістської межі для того, щоб з'ясувати властивості функцій f та f_1 . Щоб одержати рівняння Шредингера з попереднього рівняння Дірака при $c \rightarrow \infty$, уведемо нову функцію ψ таким співвідношенням:

$$\bar{\Psi} = \left[f(\hat{\alpha}\hat{p})c + mc^2f_1\hat{\beta} + E - U \right] \psi.$$

Тепер для функції ψ знаходимо таке рівняння:

$$\left\{ \frac{f(\hat{\alpha}\hat{p})f(\hat{\alpha}\hat{p})}{2m} + \frac{m^2c^4f_1^2 - (E - U)^2}{2mc^2} + \frac{i\hbar f(\hat{\alpha}\hat{\nabla}U)}{2mc} + \frac{i\hbar cf}{2}\hat{\beta}(\hat{\alpha}\hat{\nabla}f_1) \right\} \psi = 0.$$

Будемо відраховувати енергію від енергії спокою mc^2 ,

$$E' = E - mc^2,$$

й після простих перетворень одержуємо:

$$\left\{ \frac{f(\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}})f(\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}})}{2m} + U - \frac{(E' - U)^2}{2mc^2} + \frac{i\hbar f(\hat{\alpha}\hat{\nabla}U)}{2mc} \right. \\ \left. + \frac{mc^2}{2}(f_1^2 - 1) + \frac{i\hbar cf}{2}\hat{\beta}(\hat{\alpha}\hat{\nabla}f_1) \right\} \psi = E'\psi,$$

З останніх двох доданків у фігурних дужках цього рівняння впливає умова на поведінку функції f_1 в нерелятивістській межі. Справді, для того, щоб швидкість світла c випала з нашого рівняння при $c \rightarrow \infty$, необхідно, щоб $f_1^2 - 1 \sim 1/c^2$. Функція f_1 може прямувати до одиниці при $c \rightarrow \infty$ і швидше, ніж $1/c^2$, і тоді вона не залишає жодного “сліду” в нерелятивістській межі. Якщо

$$f_1^2 - 1 = \frac{2}{mc^2}U_1, \quad c \rightarrow \infty,$$

де $U_1 = U_1(x, y, z)$ — деяка функція координат, то з рівняння для ψ знаходимо його нерелятивістську межу:

$$\left[\frac{f(\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}})f(\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}})}{2m} + U + U_1 \right] \psi = E'\psi.$$

Зробимо підстановку

$$\psi = \sqrt{f}\varphi,$$

і, припускаючи, що функція f залежить від довжини r радіус-вектора \mathbf{r} , після простих перетворень, із використанням властивостей матриці $\hat{\alpha}$ одержуємо таке рівняння:

$$\left\{ \frac{(f^{1/2}\hat{\mathbf{p}}f^{1/2})^2}{2m} + U + \Delta U + U_1 \right\} \varphi = E'\varphi,$$

$$\Delta U = \frac{f}{mr} \frac{df}{dr} (\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}}),$$

де $\hat{\mathbf{S}} = \hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}/2$ — оператор спіну частинки, $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$ — матриці Паулі, $\hat{\mathbf{L}}$ — орбітальний момент імпульсу.

Отримане рівняння можна трактувати як рівняння Шредингера для частинки, маса якої залежить від координат, $\bar{m} = m/f^2$, причому з точно визначеним розташуванням оператора імпульсу та оберненої маси в операторі кінетичної енергії:

$$\hat{T} = \frac{1}{2\bar{m}^{1/4}}\hat{\mathbf{p}}\frac{1}{\sqrt{\bar{m}}}\hat{\mathbf{p}}\frac{1}{\bar{m}^{1/4}}.$$

Крім того, якщо частинка має спін, то в нерелятивістській межі залишається величина ΔU , назвемо її деформаційною спін-орбітальною взаємодією.

Якщо записати рівняння для функції φ через “старий” імпульс з \mathbf{P} , то маємо рівняння Шредингера у просторі з деформованою алгеброю Гайзенберга:

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + U + \Delta U + U_1\right)\varphi = E'\varphi.$$

Отже, якщо в нерелятивістській теорії зразу стартувати зі звичайного рівняння Шредингера для вивчення поведінки частинки з деформованими переставними співвідношеннями для координат та імпульсів, то ми втрачаємо внесок від деформаційної спін-орбітальної взаємодії ΔU , а також можливий “залишок” U_1 від залежності маси частинки від координати.

Розглянемо тепер рух частинки в центральній-симетричних полях U, f, f_1 , тобто вважаємо, що ці функції залежать лише від відстані r . Повернемося до рівняння Дірака для функції $\bar{\Psi}$ і зведемо його до радіального рівняння. Для цього вводимо оператор радіального імпульсу

$$\hat{p}_r = r^{-1}(\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}} - i\hbar)$$

і радіальну складову матриці $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$,

$$\hat{\alpha}_r = (\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\mathbf{n}}), \quad \mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{r}.$$

Далі вводимо оператор, який свого часу запровадив ще Дірак,

$$\hbar\hat{K} = \hat{\beta} \left[(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{\mathbf{L}}) + \hbar \right],$$

і, обчислюючи добуток $\hat{\alpha}_r \hat{K}$, перетворюємо рівняння для $\bar{\Psi}$ в таке:

$$\left(f \hat{\alpha}_r \hat{p}_r c + \frac{i\hbar c f}{r} \hat{\alpha}_r \hat{\beta} \hat{K} + mc^2 f_1 \hat{\beta} + U \right) \bar{\Psi} = E \bar{\Psi}.$$

Оператор \hat{K} є інтегралом руху з власними значеннями

$$k = \pm \left(j + \frac{1}{2} \right) = \pm 1, \pm 2, \dots,$$

j — квантове число повного моменту імпульсу. Тому у представленні, де оператор \hat{K} є діагональним, радіальне рівняння Дірака має вигляд:

$$\left(f \hat{\alpha}_r \hat{p}_r c + \frac{i\hbar c f}{r} \hat{\alpha}_r \hat{\beta} k + mc^2 f_1 \hat{\beta} + U - E \right) \bar{R} = 0,$$

причому

$$\bar{\Psi} = Y \bar{R},$$

Y — сферичний спінор, який є власною функцією оператора \hat{K} , \bar{R} — радіальна функція. Уведемо тепер нову радіальну функцію R таким співвідношенням:

$$\bar{R} = \left(f \hat{\alpha}_r \hat{p}_r c + \frac{i\hbar c f}{r} \hat{\alpha}_r \hat{\beta} k + mc^2 f_1 \hat{\beta} + E - U \right) R.$$

Підставляючи цей вираз у попереднє рівняння, знаходимо рівняння для R :

$$\left\{ c^2 (f \hat{p}_r)^2 + \hbar^2 c^2 k f \hat{\beta} \frac{d}{dr} \left(\frac{f}{r} \right) + m^2 c^4 f_1^2 + \frac{\hbar^2 c^2 f^2 k^2}{r^2} + f \hat{\alpha}_r c i \hbar \frac{dU}{dr} - i \hbar m c^3 \hat{\alpha}_r \hat{\beta} f \frac{df_1}{dr} - (E - U)^2 \right\} R = 0.$$

Розділення просторових змінних від змінних, що описують внутрішні ступені вільності, можливе тут, якщо множники біля матриць

$\hat{\beta}$, $\hat{\alpha}_r$ та $\hat{\alpha}_r \hat{\beta}$ матимуть однакові залежності від радіальної змінної r , тобто

$$C_1 \frac{d}{dr} \left(\frac{f}{r} \right) = \frac{dU}{dr},$$

$$C_2 \frac{d}{dr} \left(\frac{f}{r} \right) = \frac{df_1}{dr},$$

де C_1 , C_2 — сталі величини.

Якщо ці умови виконано, то рівняння для R набуває вигляду:

$$\left\{ c^2 (f \hat{p}_r)^2 + \hbar^2 c^2 \hat{\Lambda} f \frac{d}{dr} \left(\frac{f}{r} \right) + \frac{\hbar^2 c^2 f^2 k^2}{r^2} + m^2 c^4 f_1^2 - (E - U)^2 \right\} R = 0,$$

де оператор

$$\hat{\Lambda} = k \hat{\beta} + \frac{i}{\hbar c} \hat{\alpha}_r C_1 - i \frac{mc}{\hbar} \hat{\alpha}_r \hat{\beta} C_2.$$

Оператор $\hat{\Lambda}$ не залежить від радіальної координати і його легко звести до діагонального вигляду. Зважаючи на властивості матриць $\hat{\alpha}_r$ та $\hat{\beta}$, виберемо їх так:

$$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad \hat{\alpha}_r = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

Тоді матриця оператора $\hat{\Lambda}$ дорівнює:

$$\hat{\Lambda} = \begin{pmatrix} k & \frac{C_1}{\hbar c} + \frac{mc}{\hbar} C_2 \\ -\frac{C_1}{\hbar c} + \frac{mc}{\hbar} C_2 & -k \end{pmatrix},$$

а його власні значення

$$\lambda = \pm \sqrt{k^2 + \left(\frac{mc}{\hbar} C_2\right)^2 - \left(\frac{C_1}{\hbar c}\right)^2}.$$

Якщо працювати в представленні, де оператор $\hat{\Lambda}$ є діагональним, то наше радіальне рівняння для R остаточно набуває такого вигляду:

$$\left\{ c^2 (f \hat{p}_r)^2 + \hbar^2 c^2 \lambda f \frac{d}{dr} \left(\frac{f}{r} \right) + \frac{\hbar^2 c^2 f^2 k^2}{r^2} + m^2 c^4 f_1^2 - (E - U)^2 \right\} R = 0.$$

Зауважимо, що оскільки функції f , f_1 та U зв'язані двома умовами, то лише одна з них є незалежною, наприклад, це потенціальна енергія U .

Розгляньмо тепер проблему Кеплера, тобто рух зарядженої частинки в кулонівському полі, коли потенціальна енергія

$$U = -\frac{e^2}{r},$$

де e^2 — квадрат заряду. З рівнянь, які зв'язують функції U , f , f_1 , знаходимо деформаційну функцію

$$f = 1 + \nu r,$$

де ν — стала величина з розмірністю, оберненою до довжини, і функцію

$$f_1 = 1 + \frac{a}{r},$$

a — стала, що має розмірність довжини. Причому

$$C_1 = -e^2, \quad C_2 = a,$$

а власні значення оператора $\hat{\Lambda}$

$$\lambda = \pm \sqrt{k^2 + \left(\frac{mca}{\hbar}\right)^2 - \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2}.$$

Після стандартної підстановки

$$R = \frac{\chi}{r},$$

де $\chi = \chi(r)$, радіальне рівняння набуває такого вигляду:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l^*(l^* + 1) - \frac{e^{*2}}{r} \right\} \chi = E^* \chi,$$

де

$$dx = \frac{dr}{f},$$

звідки маємо, що

$$x\nu = \ln(1 + \nu r), \quad 0 \leq x < \infty.$$

Зіркові величини в радіальному рівнянні такі:

$$\begin{cases} l^*(l^* + 1) = k^2 + \left(\frac{mca}{\hbar}\right)^2 - \lambda - \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2, \\ e^{*2} = \frac{E}{mc^2} e^2 - \frac{\hbar^2 k^2 \nu}{m} + \frac{\hbar^2 \nu}{2m} \lambda - mc^2 a, \\ E^* = \frac{E^2 - m^2 c^4}{2mc^2} - \frac{\hbar^2 k^2 \nu^2}{2m}. \end{cases}$$

Ефективне орбітальне квантове число

$$l^* = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}|2\lambda - 1| = \begin{cases} \sqrt{k^2 - \bar{\alpha}^2} - 1 \\ \sqrt{k^2 - \bar{\alpha}^2} \end{cases},$$

$$\bar{\alpha}^2 = \alpha^2 - \left(\frac{mca}{\hbar}\right)^2,$$

$\alpha = e^2/\hbar c$ — стала тонкої структури; тут верхнє значення l^* означає верхній знак для λ , а нижнє — нижній. Отже, радіальне

рівняння для функції χ розпадається на два незалежні рівняння: для додатного й від'ємного значень величини λ .

Якщо тепер радіальну координату r явно виразити через x і підставити в рівняння для χ , то після елементарних перетворень приходимо до такого рівняння:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{A(A - \nu/2)}{\text{sh}^2(x\nu/2)} - \frac{2B}{\text{th}(x\nu/2)} \right\} \chi = \varepsilon \chi,$$

де

$$A(A - \nu/2) = \nu^2 \frac{l^*(l^* + 1)}{4},$$

$$B = \frac{me^{*2}\nu}{2\hbar^2} + \nu^2 \frac{l^*(l^* + 1)}{4},$$

$$\varepsilon = \frac{2m}{\hbar^2} \left[E^* - \frac{\hbar^2 \nu^2 l^*(l^* + 1)}{4m} - \frac{e^{*2}\nu}{2} \right].$$

Добре відомо, що це рівняння має точний розв'язок (див. Приклад 3 до §23) з рівнями енергії

$$\varepsilon = - \left(A + \frac{\nu}{2} n_r \right)^2 - \frac{B^2}{(A + \nu n_r/2)^2},$$

$n_r = 0, 1, 2, \dots$ — радіальне квантове число, причому зв'язані стани існують за умов, що

$$B > A^2, \quad A \geq 0, \quad B \geq 0.$$

Оскільки в нашому випадку

$$A = \frac{\nu}{2}(l^* + 1),$$

то з урахуванням означень зіркових величин для рівнів енергії E знаходимо таке квадратне рівняння:

$$\begin{aligned} \frac{E^2 - m^2 c^4}{m c^2} &= \frac{\hbar^2 \nu^2}{2m} (k^2 - \bar{\alpha}^2) - \frac{\hbar^2 \nu^2}{4m} n^2 \\ &+ \nu e^2 \frac{E}{m c^2} - \nu a m c^2 \\ &- \frac{m}{\hbar^2 n^2} \left[\frac{e^2 E}{m c^2} - m c^2 a - \frac{\hbar^2 \nu}{2m} (k^2 + \bar{\alpha}^2) \right]^2, \end{aligned}$$

$n = n_r + l^* + 1$ — “головне” квантове число.

Важливо, що з цього рівняння величина λ випала, залежність від неї залишилась лише в ефективному орбітальному квантовому числі l^* . Отже, один розв’язок нашого рівняння для χ дає радіальну функцію χ_{n_r, l^*} для $l^* = \sqrt{k^2 - \bar{\alpha}^2} - 1$ з енергією $E_{n, k}$; другий розв’язок маємо для від’ємного знака величини λ — він дорівнює функції χ_{n_r, l^*+1} із власним значенням енергії $E_{n+1, k}$. У нерелятивістському випадку перший розв’язок дає $l^* = l = 0, 1, 2, \dots$, а другий — $l^* = l = 1, 2, \dots$, де l — звичайне орбітальне квантове число. Тобто рівні енергії для цих двох розв’язків збігаються, за винятком основного стану.

Розв’язуючи квадратне рівняння для $E = E_{n, k}$, остаточно знаходимо

$$\begin{aligned} E &= \frac{\nu e^2 (n^2 + k^2 + \bar{\alpha}^2)}{2} \frac{1}{n^2 + \alpha^2} + \left(\frac{m c}{\hbar} \right)^2 \frac{e^2 a}{n^2 + \alpha^2} \\ &+ \frac{m c^2}{1 + \alpha^2/n^2} \left\{ 1 + \frac{\bar{\alpha}^2}{n^2} + \left(\frac{\nu e^2}{2 m c^2} \right)^2 \left(1 + \frac{k^2 + \bar{\alpha}^2}{n^2} \right) \right. \\ &\times \left(1 + a \nu + \frac{k^2 + \bar{\alpha}^2}{n^2} \right) + \left(\frac{\hbar \nu}{2 m c} \right)^2 \left(1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \right) \\ &\times \left. \left[2(k^2 - \bar{\alpha}^2) - n^2 - \frac{(k^2 + \bar{\alpha}^2)^2}{n^2} \right] \right\}^{1/2}, \end{aligned}$$

Умова існування зв'язаних станів впливає з умов на величини A, B :

$$\frac{E}{mc^2} e^2 > \frac{\hbar^2 \nu}{m} k^2 + mc^2 a.$$

Для вихідної функції Ψ з урахуванням усіх зроблених заміन знаходимо:

$$\begin{aligned} \Psi = & f^{-1/2} Y \left(f \hat{\alpha}_r \hat{p}_r c + \frac{i \hbar c f}{r} \hat{\alpha}_r \hat{\beta} k \right. \\ & \left. + mc^2 f_1 \hat{\beta} + E - U \right) \frac{\chi}{r}, \end{aligned}$$

де χ — матриця-стовпчик з елементами χ_{n_r, l^*} та χ_{n_r, l^*+1} .

Отже, ми знайшли точний розв'язок проблеми Кеплера в теорії Дірака з алгеброю Гайзенберга, що zdeформована функцією, лінійно залежною від r , і з масою частинки, що залежить обернено пропорційно від r .

Обговоримо отримані результати. Якщо у виразі для енергії покласти $\nu = 0$, тобто зняти деформацію, то отримуємо рівні енергії для діраківської зарядженої частинки, маса якої залежить від координат:

$$E = \frac{mc^2}{1 + \alpha^2/n^2} \left(\frac{me^2 a}{\hbar^2 n^2} + \sqrt{1 + \frac{\bar{\alpha}^2}{n^2}} \right),$$

а з умови існування зв'язаних станів маємо, що $a < e^2/mc^2$.

Знайдемо нерелятивістську межу, $c \rightarrow \infty$, виразу для енергії. Припускаємо, що функція f_1 задовольняє умову, яку ми раніше накладали, для того, щоб залежність маси частинки від її координат залишала свій слід у нерелятивістській межі. Це означає, з урахуванням явного вигляду функції f_1 , що параметр $a \sim 1/c^2$. Тому приймаємо, що

$$a = \frac{e^2}{mc^2} \bar{a},$$

де величина \bar{a} є знерозміреною сталою. У цьому випадку нерелятивістська межа для енергії E є такою:

$$E' = E - mc^2 = -\frac{m}{2\hbar^2 n^2} \left(e^2 - \frac{\hbar^2 \nu}{2m} k^2 \right)^2 - \frac{\hbar^2 \nu^2}{8m} n^2 + \frac{\nu}{2} \left(e^2 + \frac{\hbar^2 \nu}{2m} k^2 \right) + \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \bar{a}(2 - \bar{a}),$$

причому, як впливає з умови існування зв'язаних станів, спектр енергії є обмеженим,

$$e^2 > \frac{\hbar^2 \nu}{m} k^2 + e^2 \bar{a}.$$

Якщо $\bar{a} = 0$, тобто зняти залежність маси від координат і не враховувати деформаційної спін-орбітальної взаємодії, то отримаємо результат із §102 для тривимірного простору:

$$E' = -\frac{m}{2\hbar^2 n^2} \left(e^2 - \frac{\hbar^2 \nu}{2m} [l(l+1) + 1] \right)^2 - \frac{\hbar^2 \nu^2}{8m} n^2 + \frac{\nu}{2} \left(e^2 + \frac{\hbar^2 \nu}{2m} [l(l+1) + 1] \right),$$

з умовою, що

$$e^2 > \frac{\hbar^2 \nu}{2m} [(l+1)(2l+1) + 1].$$

Справді, якщо не брати до уваги деформаційної спін-орбітальної взаємодії ΔU , яка природно виникає в нас у нерелятивістській межі з рівняння Дірака, а зразу стартувати з рівняння Шредингера, то потрібно відняти внесок від ΔU , яке в нашому випадку дорівнює

$$\Delta U = \frac{\nu^2}{m} (\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}}) + \frac{\nu}{m} (\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}}) \frac{1}{r}.$$

Оскільки власне значення оператора $(\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}}) = (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2)/2$ дорівнює $\hbar^2[j(j+1) - l(l+1) - 3/4]/2 = \hbar^2[(j+1/2)^2 - l(l+1) - 1]/2 = \hbar^2[k^2 - l(l+1) - 1]/2$, то цей внесок легко врахувати, а саме, щоб забрати внесок від ΔU , необхідно від енергії E' відняти внесок від першого доданка в ΔU , рівний $\hbar^2\nu^2[k^2 - l(l+1) - 1]/2m$, а другий доданок об'єднати з кулонівським потенціалом заміною: $e^2 \rightarrow e^2 + \hbar^2\nu[k^2 - l(l+1) - 1]/2m$. У результаті приходимо до формули для енергії, виписаної вище. Крім того, в умову, що обмежує спектр для квантового числа k , необхідно покласти $j = l + 1/2$, тобто взяти більше значення $k^2 = (l + 1)^2$.

Наведемо тепер наступні члени розкладу енергії за степенями $1/c^2$, опускаючи громіздкі, але прості обчислення:

$$E^{(1)} = \Delta_1 E^{(1)} + \Delta_2 E^{(1)} + \Delta_3 E^{(1)},$$

де поправка незалежна від параметра ν

$$\Delta_1 E^{(1)} = -\frac{me^4 \alpha^2}{2\hbar^2 n^2} (1 - \bar{a})^3 \left[\frac{n}{|k|} (1 + \bar{a}) - \frac{3}{4} (1 + \bar{a}/3) \right],$$

яка при $\bar{a} = 0$ переходить у добре відому формулу Зоммерфельда для тонкої структури енергетичних рівнів атома водню (див. §77), далі поправка породжена лише деформацією

$$\Delta_2 E^{(1)} = -\left(\frac{\hbar\nu}{8mc}\right)^2 \frac{\hbar^2\nu^2 (n^2 - k^2)^4}{2m n^4},$$

і нарешті, перехресний доданок

$$\begin{aligned} \Delta_3 E^{(1)} &= \frac{\nu e^2 \alpha^2}{2 n^4} [(1 - \bar{a}^2)n|k| - k^2 - n^2\bar{a}^2] + \frac{\hbar^2\nu^2 \alpha^2}{8m n^4} \\ &\times \left\{ (n^2 + k^2)^2 + (1 - \bar{a}^2) \right. \\ &\times \left. \left[2k^4 - \frac{3}{2}(n^2 + k^2)^2 + \frac{n}{|k|}(n^4 - k^4) \right] \right\}. \end{aligned}$$

Результати, які ми одержали, крім загального інтересу, можуть знайти застосування при дослідженні енергетичного спектра наногетеросистем, коли ефективна маса електронів залежить від координат, а також коли в таких об'єктах важливим є врахування релятивістських ефектів, зокрема спін-орбітальної взаємодії.

Насамкінець зауважимо, що й далі є відкритим питання у зв'язку з використанням деформованих комутаційних співвідношень у релятивістській задачі Кеплера. Оскільки недеформована задача Кеплера є лоренц-коваріантною, то виникає питання, чи ця властивість мала б зберігатись у деформованому просторі. Хоча відомо, що квантований простір-час із деформованими дужками Пуассона може бути лоренц-інваріантним, очевидно, що в нашому випадку задача не є такою.

ГЛАВА XIV

ТЕОРІЯ РОЗСІЯННЯ

§ 104. Амплітуда розсіяння

Одним із потужних експериментальних методів дослідження будови субатомних систем, атомних ядер, атомів, молекул, конденсованих тіл є бомбардування їх частинками. У результаті зіткнень частинок вони відхиляються від свого початкового напрямку руху, при цьому можуть змінювати або не змінювати свого внутрішнього стану. Цей процес називають розсіянням частинок. Вимірювання цих відхилень і змін внутрішнього стану дозволяють робити висновки про характер міжчастинкової взаємодії, просторову структуру частинок, а також про структуру їхнього енергетичного спектра. Нагадаємо, що саме існування атомного ядра встановив у 1911 році Е. Резерфорд у дослідях із розсіяння α -частинок на тонких пластинках золота. Якщо частинки, що розсіюються, не змінюють свого внутрішнього стану, то таке розсіювання називають пружним. При непружному розсіянні внутрішній стан системи змінюється. Наприклад, розсіювання електронів атомами є непружним, якщо атоми в результаті зіткнень з електронами переходять у збуджений стан. У цьому параграфі ми зупинимось на аналізі процесів пружного розсіяння.

Експеримент із розсіяння, у якому є пучок частинок, мішень і детектор, повинен проводитись при виконанні таких умов, як тожність частинок падаючого на мішень пучка і достатнє їх розділення в часі. Це необхідно для того, щоб падаючі частинки взаємодіяли з частинками мішені незалежно і щоб детектор фіксував їх окремо. Пучок повинен бути досить вузьким: його поперечні розміри мусять бути меншими за мішень. У свою чергу мішень має бути хімічно однорідною, а товщина її достатньо малою, щоб

запобігти багатократному розсіянню. Ми будемо вважати, що всі ці умови виконані, і як модель розглянемо розсіяння однієї частинки маси m_1 на іншій частинці маси m_2 , координати яких є \mathbf{r}_1 та \mathbf{r}_2 , а взаємодія між ними описується потенціальною енергією $U(\mathbf{r})$, де відносний радіус-вектор $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Як ми знаємо, задача про рух двох тіл зводиться до задачі про рух однієї частинки зі зведеною масою m , $1/m = 1/m_1 + 1/m_2$, у полі $U(\mathbf{r})$ нерухомого силового центра (див. §38). Це здійснюється переходом до системи координат, у якій центр мас частинок є нерухомим. Кут розсіяння в системі центра мас позначимо через θ . Він пов'язаний простими співвідношеннями з кутами розсіяння частинок θ_1 та θ_2 в лабораторній системі, тобто в системі координат, у якій, наприклад, друга частинка (мішень) до зіткнення була нерухомою:

$$\operatorname{tg} \theta_1 = \frac{m_2 \sin \theta}{m_1 + m_2 \cos \theta}, \quad \theta_2 = \frac{\pi - \theta}{2}.$$

Ці формули легко знаходимо з означень лабораторної системи та системи центра мас з урахуванням закону збереження імпульсу. Для частинок із рівними масами $\theta_1 = \theta/2$, $\theta_2 = (\pi - \theta)/2$, так що сума $\theta_1 + \theta_2 = \pi/2$. Тобто частинки розлітаються після зіткнення під прямим кутом. Надалі ми будемо працювати в системі центра мас.

На великих віддальх від силового центра частинка, що налітає на нього, рухається вільно і її енергія дорівнює $\hbar^2 k^2 / 2m$, де \mathbf{k} — хвильовий вектор, $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ — імпульс частинки. Усі ці величини є заданими за умовами експерименту. Хвильова функція частинки є плоскою хвилею

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

Ми нормуємо її на великий об'єм періодичності V , у якому знаходиться експериментальна установка для дослідження процесів розсіяння. Після розсіяння на силовому центрі частинка також здійснює вільний рух з імпульсом $\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{k}'$. Оскільки ми розглядаємо пружні зіткнення, то енергія частинки зберігається:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}.$$

Таким чином, $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ і змінюється лише напрямок руху частинки (див. рис. 77).

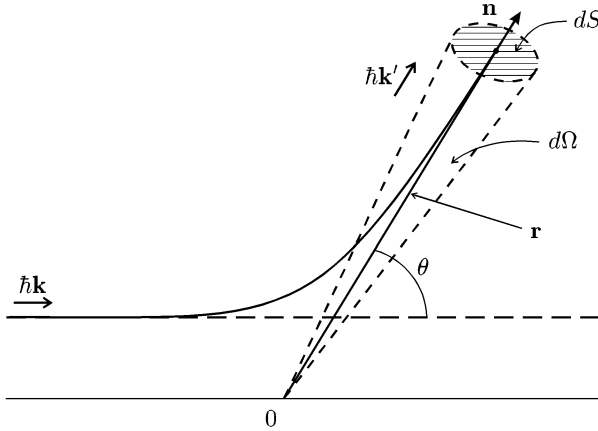


Рис. 77. Розсіяння частинки зі зведеною масою на силовому центрі.

Отже, постановка задачі в теорії розсіяння є іншою, ніж у задачі на знаходження власних функцій і власних значень оператора Гамільтона. Оскільки енергія частинки $\hbar^2 k^2 / 2m$ є величиною заданою, то задача полягає в розв'язуванні рівняння Шредингера для хвильової функції $\psi(\mathbf{r})$:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi(\mathbf{r}).$$

Центральним поняттям теорії зіткнень є ефективний переріз розсіяння. Зупинимось на його визначенні. Для цього обчислимо густину потоку для налітаючої частинки

$$\mathbf{j}_0 = \frac{\hbar}{2mi} \{ \psi_{\mathbf{k}}^* \nabla \psi_{\mathbf{k}} - \psi_{\mathbf{k}} \nabla \psi_{\mathbf{k}}^* \} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{mV}.$$

Густина потоку для розсіяної частинки

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} \{ \psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^* \},$$

причому тут у хвильовій функції враховуємо лише внесок від розсіяння. У напрямку розсіяння через елемент площі $d\mathbf{S}$ за одиницю часу пройде $\mathbf{j}d\mathbf{S}$ частинок. Щоб уникнути непорозумінь, нагадаємо ще раз, що умови експерименту, які ми обговорювали, дозволяють нам розглядати пучок з однієї частинки. Якщо взяти відношення кількості розсіяних частинок до величини падаючого потоку, то ми отримуємо величину

$$d\sigma = \frac{\mathbf{j}d\mathbf{S}}{j_0},$$

яка називається диференціальним ефективним перерізом розсіяння і має розмірність площі. Уведемо одиничний вектор $\mathbf{n}=\mathbf{r}/r$ уздовж напрямку руху частинки, тоді вектор $d\mathbf{S} = \mathbf{n}dS$, де dS — величина елемента площі. За означенням, елемент тілесного кута $d\Omega = dS/r^2$, тому диференціальний переріз розсіяння

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(\mathbf{j}\mathbf{n})r^2}{j_0}.$$

Саме ця величина вимірюється в експериментах із розсіювання шляхом підрахунку детектором розсіяних частинок. Отже, наше завдання — знайти хвильову функцію розсіяної частинки $\psi(\mathbf{r})$ на великих віддальх від силового центра. За допомогою цієї функції підрахуємо потік \mathbf{j} та обчислимо диференціальний переріз розсіяння.

Для виконання цієї програми перетворимо рівняння Шредінгера й зобразимо його в інтегральній формі. Почнемо з того, що представимо його так:

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}).$$

Формальний розв'язок цього рівняння запишемо за допомогою функції Гріна $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, яка задовольняє рівняння з δ -функцією в правій частині

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Якщо функція G відома, то загальний розв'язок нашого вихідного рівняння може бути записаний у вигляді

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{2m}{\hbar^2} U(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$

Справді, якщо подіяти на цей вираз оператором $\nabla^2 + k^2$, то перший доданок із $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ дає нуль, а дія на $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ під інтегралом дає δ -функцію, яка знімає інтегрування, і ми отримуємо праву частину вихідного рівняння.

Для того щоб знайти функцію Гріна, пригадаймо, що кулонівський потенціал задовольняє рівняння Пуассона:

$$\nabla^2 \frac{1}{R} = -4\pi\delta(\mathbf{R}).$$

Отже, з рівняння для функції Гріна

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G(\mathbf{R}), \quad \mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$$

при $k = 0$ отримуємо, що $G(\mathbf{R}) = -1/4\pi R$. З іншого боку, якщо $\mathbf{R} \neq 0$, то функція Гріна повинна мати експонентний вигляд, оскільки права частина рівняння дорівнює нулеві, а другі похідні від функції $G(\mathbf{R})$ пропорційні їй самій. Таким чином, приймаємо, що

$$G(\mathbf{R}) = -\frac{1}{4\pi R} e^{\alpha R}.$$

Тепер

$$\begin{aligned} \nabla^2 G(\mathbf{R}) &= -\frac{1}{4\pi} \nabla \left\{ e^{\alpha R} \nabla \frac{1}{R} + \frac{1}{R} \nabla e^{\alpha R} \right\} \\ &= -\frac{1}{4\pi} \left\{ e^{\alpha R} \nabla^2 \frac{1}{R} + 2 \left(\nabla \frac{1}{R} \right) (\nabla e^{\alpha R}) + \frac{1}{R} \nabla^2 e^{\alpha R} \right\} \\ &= -\frac{1}{4\pi} \left\{ -4\pi e^{\alpha R} \delta(\mathbf{R}) - \frac{2\alpha}{R^2} e^{\alpha R} + \frac{1}{R} \left[\frac{2\alpha}{R} + \alpha^2 \right] e^{\alpha R} \right\} \\ &= \delta(\mathbf{R}) + \alpha^2 G(\mathbf{R}), \end{aligned}$$

де множник біля δ -функції береться, зрозуміло, при $\mathbf{R} = 0$. Звідси випливає, що наш вираз для функції Гріна задовольняє рівняння для неї, якщо $\alpha^2 + k^2 = 0$, тобто $\alpha = \pm ik$. Отже,

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{\pm ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Як бачимо, ми отримали сферичні хвилі. Оскільки нас цікавити-муть великі значення координати r , то і для функції $\psi(\mathbf{r})$, у рівняння якої входить $G(\mathbf{R})$, ми також отримуємо сферичну хвилю. Причому знак “+” у показнику експоненти відповідає хвилям, що поширюються від центра (розсіяні хвилі), а знак “-” дає хвилі, що збігаються до центра. Нас цікавить саме розсіяна хвиля, тому рівняння для функції $\psi(\mathbf{r})$ остаточно запишемо в такому вигляді:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_k(\mathbf{r}) - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} U(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$

Зазначимо, що це не є розв’язком рівняння Шредингера, оскільки під інтеграл входить шукана функція. Отриманий вираз є точним інтегральним рівнянням для хвильової функції $\psi(\mathbf{r})$ і лише іншим записом рівняння Шредингера.

Оскільки нас цікавить розв’язок при $r \rightarrow \infty$, зробимо деякі прості перетворення. Потенціальна енергія $U(\mathbf{r}')$ має деякий радіус дії r_0 . Це означає, що при $r' > r_0$ функція $U(\mathbf{r}')$ швидко спадає і внеску в інтеграл не дає. Отже, актуальні значення змінної інтегрування \mathbf{r}' обмежені радіусом r_0 . Тому при $r \rightarrow \infty$ величина r'/r є малою. Таким чином, ми можемо скористатись розкладом:

$$\begin{aligned} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| &= \sqrt{r^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{r}' + r'^2} = r\sqrt{1 - \frac{2\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r^2} + \left(\frac{r'}{r}\right)^2} \\ &\simeq r\left(1 - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r^2} + \dots\right) = r - \mathbf{n}\mathbf{r}' + \dots, \end{aligned}$$

де одиничний вектор $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$. Якщо зберігати лише ведучі члени асимптотики, то хвильова функція

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-ik'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}',$$

де хвильовий вектор

$$\mathbf{k}' = k\mathbf{n}$$

за величиною збігається з хвильовим вектором частинки, що налітає, а за напрямком руху — розсіяної частинки. Іншими словами, $\hbar\mathbf{k}'$ — це імпульс розсіяної частинки. Перепишемо отриманий вираз для хвильової функції так:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \left\{ e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}}}{r} f \right\},$$

де величину

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \sqrt{V} \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

називають амплітудою розсіяння. Вона відіграє центральну роль у теорії зіткнень. Амплітуда розсіяння залежить від векторів \mathbf{k} і \mathbf{k}' , тобто від енергії налітаючої частинки, $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$, і кута розсіяння $\theta = \widehat{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$:

$$f = f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = f(k, \theta).$$

Амплітуда розсіяння f має розмірність довжини.

Знайдемо зв'язок між амплітудою f і диференціальним перерізом розсіяння. Для цього потрібно знайти потік розсіяних частинок:

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi_{\text{роз}}^* \nabla \psi_{\text{роз}} - \psi_{\text{роз}} \nabla \psi_{\text{роз}}^*),$$

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

Нас цікавить випадок $r \rightarrow \infty$. Обчислюємо похідні, залишаючи головний внесок:

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{V} \mathbf{n} |f|^2 \frac{1}{r^2} = j_0 \mathbf{n} |f|^2 \frac{1}{r^2}.$$

Підставляємо цей вираз в означення диференціального перерізу розсіяння і остаточно знаходимо:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2.$$

У границі малих значень енергії $k \rightarrow 0$ амплітуда розсіяння

$$f = -a,$$

де величину a часто називають довжиною розсіяння. Вона характеризує радіус дії міжчастинкових взаємодій.

Розгляньмо розсіяння тотожних частинок. У цьому випадку нам потрібно певним чином симетризувати хвильову функцію. Залежно від спінового стану і статистики, якій підкоряються частинки, просторова хвильова функція може бути симетричною або антисиметричною щодо їх перестановки. Оскільки ми працюємо в системі центра мас, то хвильова функція відносного руху залежить від радіус-вектора $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Перестановка частинок місцями приводить до заміни $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$ на $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = -\mathbf{r}$. У сферичних координатах така заміна означає заміну кута розсіяння θ на $(\pi - \theta)$. Отже, належно симетризована хвильова функція

$$\psi(\mathbf{r}) = \text{const} \times \left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \pm e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \frac{e^{ikr}}{r} [f(\theta) \pm f(\pi - \theta)] \right).$$

Тепер диференціальний переріз розсіяння

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2.$$

Якщо система частинок не має визначеного спінового стану, тобто пучок є неполяризованим, то для диференціального перерізу розсіяння беремо суму:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = C_+ |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 + C_- |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2.$$

Наприклад, для частинок, спін яких дорівнює $1/2$, усіх можливих спінових станів є чотири: один синглетний, коли повний спін $S = 0$, і три триплетні стани з проєкціями спіну $m = -1, 0, 1$, коли повний спін $S = 1$. У цьому випадку вагові коефіцієнти $C_+ = 1/4$, $C_- = 3/4$.

§ 105. Борнівське наближення

Зупинимось на обчисленні амплітуди розсіяння в так званому борнівському наближенні (М. Борн, 1926). У цьому підході інтегральне рівняння для хвильової функції розв'язуємо методом ітерацій.

У першому борнівському наближенні у вихідний вираз для амплітуди розсіяння

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \sqrt{V} \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

підставляємо першу ітерацію інтегрального рівняння для функції $\psi(\mathbf{r}')$, тобто плоску хвилю:

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

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}.$$

Уведемо коефіцієнт Фур'є енергії міжчастинкової взаємодії

$$\nu_q = \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

тут $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ — імпульс передачі, причому

$$q = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}| = \sqrt{k'^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{k}' + k^2} = k\sqrt{2 - 2\cos\theta} = 2k \sin \frac{\theta}{2}.$$

Отже, амплітуда розсіяння в першому борнівському наближенні

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \nu_q,$$

а диференціальний переріз

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \nu_q \right|^2.$$

Борнівське наближення застосовне за умови, що потенціальна енергія може розглядатись як збурення. Це означає, що енергія й імпульс налітаючої частинки повинні бути достатньо великими.

Розгляньмо докладніше ці умови. Для цього нам потрібно повернутись до інтегрального рівняння з попереднього параграфу для хвильової функції $\psi(\mathbf{r})$ і підставити його другу ітерацію у вираз для амплітуди розсіяння f :

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} \\ \times \left\{ 1 - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r}'' \frac{e^{ik|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|}}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|} U(\mathbf{r}'') e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')} + \dots \right\}.$$

Умовою збіжності цього ряду, тобто умовою застосовності борнівського наближення, є, очевидно, нерівність:

$$\left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r}'' \frac{e^{ik|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|}}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|} U(\mathbf{r}'') e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')} \right| \ll 1.$$

За цієї умови друга ітерація дасть набагато менший внесок в амплітуду розсіяння, ніж перша. Замість \mathbf{r}'' уведемо нову змінну інтегрування $\mathbf{r} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}''$ і запишемо цю нерівність так:

$$\left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{e^{ikr}}{r} U(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right| \ll 1.$$

Якщо радіус дії потенціалу дорівнює a , то, по-перше, зважаючи на оціночний характер наших обчислень, замінимо U деяким значенням \bar{U} з основної області його існування. По-друге, оскільки довжини радіус-векторів \mathbf{r}' та \mathbf{r}'' , за якими відбувається інтегрування у виразі для амплітуди f , також обмежені радіусом дії потенціалу, то й інтегрування за \mathbf{r} обмежимо цим радіусом. Після цих спрощень та інтегрування за кутовими змінними наша нерівність набирає такого вигляду:

$$\frac{2m|\bar{U}|}{\hbar^2 k} \left| \int_0^a dr e^{ikr} \sin kr \right| \ll 1$$

або після інтегрування

$$\frac{m|\bar{U}|}{2\hbar^2 k^2} \left| e^{2ika} - 2ika - 1 \right| \ll 1.$$

Якщо швидкості частинок, які налітають на мішень, є малими, $ka < 1$, то звідси, розкладаючи експоненту в ряд, отримуємо таку умову:

$$|\bar{U}| \left/ \frac{\hbar^2}{ma^2} \right. \ll 1.$$

При великих швидкостях частинок, коли величина $ka > 1$, експонента швидко осцилює і в середньому внеску не дає, тому тепер наша умова є такою:

$$\frac{ma|\bar{U}|}{\hbar^2 k} \ll 1$$

або

$$\frac{a|\bar{U}|}{\hbar v} \ll 1,$$

$v = \hbar k/m$ — швидкість частинки.

Як приклад розгляньмо розсіювання на кулонівському потенціалі

$$U(\mathbf{r}) = ZZ_\alpha e^2/r,$$

де Z — заряд силового центру, Z_α — заряд, налітаючої на нього частинки. Оскільки для цього потенціалу інтеграл за r в умові застосовності борнівського наближення має, як легко бачити, логарифмічну розбіжність, то скористаймось таким трюком. Розгляньмо екранований потенціал Юкави

$$U(r) = \frac{ZZ_\alpha e^2}{r} e^{-r/a}$$

зі скінченним радіусом дії a , для якого $\bar{U} \sim ZZ_\alpha e^2/a$, і тепер наша друга умова (коли $ka > 1$)

$$\frac{ZZ_\alpha e^2}{\hbar v} \ll 1,$$

як незалежна від параметра a , має силу за будь-яких його значень, а отже, і при $a \rightarrow \infty$, тобто для кулонівського потенціалу. Тому борнівське наближення застосовне і для кулонівського потенціалу, якщо налітаюча на мішень частинка має достатньо велику швидкість.

Тому що коефіцієнт Фур'є для кулонівського потенціалу

$$\nu_q = \frac{4\pi e^2 Z Z_\alpha}{q^2},$$

то диференціальний переріз розсіяння

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{4\pi e^2 Z Z_\alpha}{q^2} \right|^2 = \left| \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^2 Z Z_\alpha}{(2k \sin(\theta/2))^2} \right|^2$$

або

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z Z_\alpha e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta/2},$$

де енергія налітаючої частинки $E = \hbar^2 k^2 / 2m$. Ця формула збігається з відомою формулою Резерфорда, яка отримана методами класичної механіки. Формула Резерфорда не працює при малих кутах розсіяння, коли $\theta \rightarrow 0$. Зауважимо, що точний квантовомеханічний розв'язок цієї задачі дає цей же результат. Виявляється, що в точному розв'язку модуль амплітуди розсіяння дорівнює борнівському наближенню — “набігає” лише фаза. Отже, класична і квантова механіка дають для диференціального перерізу розсіяння в кулонівському полі однаковий результат.

§ 106. Розсіяння електронів на атомі

Проведемо розрахунок диференціального перерізу розсіяння електронів на атомі без урахування обмінних ефектів, тобто не симетризуючи хвильових функцій електрона, що налітає на атом, із хвильовими функціями електронів, які є в атомі. Уведемо потенціал поля φ так, що потенціальна енергія електрона в полі атома

$$U = e\varphi.$$

Потенціал φ задовольняє рівняння Пуассона:

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho,$$

де ρ — густина зарядів атома. Вона враховує заряд ядра й заряд атомних електронів, розподілених з густиною $n(\mathbf{r})$

$$\rho = Z|e|\delta(\mathbf{r}) + en(\mathbf{r}),$$

нагадаємо, що заряд електрона $e = -|e|$. Запишемо розклади Фур'є:

$$\varphi = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}},$$

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

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}.$$

Для коефіцієнтів Фур'є цих величин рівняння Пуассона дає:

$$-q^2 \varphi_{\mathbf{q}} = -4\pi(Z|e| + en_{\mathbf{q}}),$$

$$\varphi_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi|e|}{q^2} (Z - n_{\mathbf{q}}).$$

Коефіцієнт Фур'є енергії взаємодії

$$\nu_{\mathbf{q}} = \int U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = e\varphi_{\mathbf{q}} = -\frac{4\pi e^2}{q^2} (Z - n_{\mathbf{q}}),$$

де фур'є-образ електронної густини

$$n_{\mathbf{q}} = \int n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}.$$

Таким чином, амплітуда розсіяння в борнівському наближенні $f = -m\nu_{\mathbf{q}}/2\pi\hbar^2$, а диференціальний переріз розсіяння

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{4\pi e^2}{q^2} (Z - n_{\mathbf{q}}) \right|^2.$$

У цій формулі зведена маса $m = m_e$, де m_e — маса електрона. Проаналізуємо отриманий вираз при малих значеннях імпульсу передачі \mathbf{q} :

$$n_q = \int n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - i \int \mathbf{q}\mathbf{r} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int (\mathbf{q}\mathbf{r})^2 n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \dots = Z - \frac{q^2 \overline{r^2}}{6} + \dots,$$

де

$$\overline{r^2} = \int r^2 n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Другий доданок із скалярним добутком $\mathbf{q}\mathbf{r}$ у цьому розкладі при інтегруванні за кутом θ дає нуль, а в третьому доданку від усереднення $\cos^2 \theta$ виникає множник $1/3$. Диференціальний переріз у цій границі є скінченною величиною:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{2me^2}{\hbar^2} \frac{1}{6} \overline{r^2} \right|^2 = \left(\frac{\overline{r^2}}{3a_B} \right)^2, \quad a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Таким чином, на відміну від випадку кулонівського потенціалу, урахування електронної структури атома робить застосовним борнівське наближення і при малих кутах розсіяння θ .

При великих значеннях імпульсу передачі \mathbf{q} величина $n_q \rightarrow 0$ і ми отримуємо формулу Резерфорда:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{2me^2}{\hbar^2 q^2} Z \right|^2.$$

§ 107. Метод парціальних хвиль

У центральному полі $U = U(r)$ момент імпульсу є інтегралом руху, тому стани з різними значеннями орбітального квантового числа l даватимуть у розсіяння незалежні внески. Отже, переріз розсіяння може бути зображений у вигляді суми парціальних перерізів розсіяння для певних значень орбітального квантового числа. Нашим завданням є знайти цей вираз.

Будь-який розв'язок рівняння Шредингера можна зобразити (див. §38) у вигляді розкладу за добутками сферичної функції $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ на радіальну функцію $R_{E,l}(r)$, яка задовольняє рівняння

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U \right\} \chi_l = E \chi_l,$$

$$R_{E,l}(r) = \frac{\chi_l}{r}, \quad \chi_l = \chi_l(r).$$

Тут ми розглядаємо випадок неперервного спектра, коли енергія $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, тому для радіальної функції χ_l маємо рівняння:

$$-\chi_l'' + \frac{l(l+1)}{r^2} \chi_l + \frac{2m}{\hbar^2} U \chi_l - k^2 \chi_l = 0,$$

похідні функції χ_l за r позначено штрихами. У теорії розсіяння нас цікавлять розв'язки рівняння при $r \rightarrow \infty$. Аналіз виписаних рівнянь для цього випадку ми провели раніше в §38. Тут, однак, нас цікавитимуть і фази хвильових функцій, тому зробимо докладніший аналіз радіального рівняння Шредингера.

Почнемо з вільної частинки ($U = 0$). Точний розв'язок рівняння для функції χ_l легко знаходимо підстановкою

$$\chi_l = r^{l+1} u_l.$$

Рівняння для нової функції u_l має вигляд

$$u_l'' + \frac{2(l+1)}{r} u_l' + k^2 u_l = 0.$$

Продиференціюємо це рівняння за r :

$$u_l''' - \frac{2(l+1)}{r^2} u_l' + \frac{2(l+1)}{r} u_l'' + k^2 u_l' = 0.$$

Уведемо функцію w_l шляхом заміни $u_l' = r w_l$ і знайдемо наступне рівняння:

$$w_l'' + \frac{2(l+2)}{r} w_l' + k^2 w_l = 0.$$

Порівняємо це рівняння з рівнянням для функції u_{l+1} :

$$u_{l+1}'' + \frac{2(l+2)}{r} u_{l+1}' + k^2 u_{l+1} = 0.$$

Звідси очевидно, що $w_l = u_{l+1}$. Отже, ми знайшли таке співвідношення:

$$u_{l+1} = \frac{1}{r} u'_l,$$

або

$$u_l = \frac{1}{r} u'_{l-1}.$$

Далі

$$u_l = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} u_{l-1} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} u_{l-2} = \dots = \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l u_0.$$

Таким чином, ураховуючи, що $u_0 = \chi_0/r$,

$$u_l = \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{\chi_0}{r}.$$

Випишемо тепер рівняння для функції χ_0 :

$$\chi_0'' + k^2 \chi_0 = 0.$$

Розв'язок цього осциляторного рівняння повинен забезпечити скінченність радіальної функції $R = \chi_0/r$ на малих відстанях, тому

$$\chi_0 = C \sin kr.$$

Знайдемо сталу C з умови нормування для неперервного спектра, нормуючи хвильові функції на δ -функцію від модулів хвильових векторів k :

$$\int_0^\infty R_{k',l}(r) R_{k,l}(r) r^2 dr = \delta(k' - k).$$

Тут і далі ми будемо приписувати радіальній функції, крім орбітального квантового числа l , квантове число $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$, що визначає енергію. У нашому випадку ця умова нормування дає:

$$C^2 \int_0^\infty \sin k' r \sin kr dr = \delta(k' - k),$$

або

$$\frac{C^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \sin k'r \sin kr \, dr = \delta(k' - k).$$

Розпишемо ліву частину:

$$\begin{aligned} & \frac{C^2}{2} \left(\frac{1}{2i}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(e^{ik'r} - e^{-ik'r}\right) \left(e^{ikr} - e^{-ikr}\right) dr \\ &= -\frac{C^2}{8} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ e^{i(k'+k)r} + e^{-i(k'+k)r} - e^{i(k'-k)r} - e^{-i(k'-k)r} \right\} dr \\ &= -\frac{C^2}{8} 2\pi \{2\delta(k' + k) - 2\delta(k' - k)\}. \end{aligned}$$

Ми використали тут для δ -функції таке зображення:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k'-k)r} \, dr = \delta(k' - k).$$

Оскільки хвильові вектори k' та k є додатними величинами і, за умовою задачі, в теорії розсіяння не дорівнюють нулеві $k' > 0$, $k > 0$, то $\delta(k' + k) = 0$. Отже, ліва частина рівняння умови нормування дорівнює $\delta(k' - k)\pi C^2/2$ і $\pi C^2/2 = 1$. Тому

$$\begin{aligned} C &= \sqrt{\frac{2}{\pi}}, \\ \chi_0 &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin kr. \end{aligned}$$

Таким чином,

$$u_l = \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin kr}{r}$$

і точний розв'язок радіального рівняння Шредингера для вільної частинки має вигляд

$$R_{k,l}(r) = C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} r^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l \frac{\sin kr}{r},$$

де сталу нормування C_l нам необхідно ще знайти.

Ведучий член асимптотики при $r \rightarrow \infty$ відшукаємо, якщо похідні брати лише від синуса:

$$\begin{aligned} R_{k,l}(r) &\simeq C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r} \left(\frac{d}{dr}\right)^l \sin kr = k C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r} \left(\frac{d}{dr}\right)^{l-1} \cos kr \\ &= -k C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r} \left(\frac{d}{dr}\right)^{l-1} \sin \left(kr - \frac{\pi}{2}\right) \\ &= \dots = (-k)^l C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r} \sin \left(kr - l \frac{\pi}{2}\right). \end{aligned}$$

Саме ведучий член асимптотики і визначає інтеграл нормування, оскільки решта порівняно з ним (розбіжним при $k' = k$) дають зникаюче малий внесок. Тому сталу C_l знаходимо з умови нормування цього асимптотичного виразу:

$$\left| k^l C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \right|^2 \int_0^\infty \sin \left(k'r - l \frac{\pi}{2}\right) \sin \left(kr - l \frac{\pi}{2}\right) dr = \delta(k' - k).$$

Повторюючи викладки, зроблені вище для $l = 0$, знаходимо, що

$$\frac{\pi}{2} \left| k^l C_l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \right|^2 = 1,$$

або з точністю до фазового множника

$$C_l = \frac{(-1)^l}{k^l}.$$

Остаточно радіальна функція вільної частинки

$$R_{k,l}(r) = \frac{1}{k^l} \sqrt{\frac{2}{\pi}} r^l \left(-\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l \frac{\sin kr}{r},$$

а її асимптотика при $r \rightarrow \infty$

$$R_{k,l}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin \left(kr - l \frac{\pi}{2}\right)}{r}.$$

При малих значеннях r , розкладаючи синус, маємо:

$$R_{k,l}(r) = \frac{1}{k^l} \sqrt{\frac{2}{\pi}} r^l \left(-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{1}{r} \sum_{n=0}^{\infty} (-)^n \frac{(kr)^{2n+1}}{(2n+1)!}.$$

Кожне диференціювання разом із множником $1/r$ зменшує степінь змінної r на 2. Тобто, диференціюючи l разів r^{2n} , отримуємо вираз $\sim r^{2n-2l}$. Головний внесок у $R_{k,l}(r)$, пропорційний до r^l , отримуємо, якщо $n = l$:

$$\begin{aligned} R_{k,l}(r) &\underset{r \rightarrow 0}{=} \frac{1}{k^l} \sqrt{\frac{2}{\pi}} r^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{k^{2l+1}}{(2l+1)!} r^{2l} \\ &= k^{l+1} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{2^l l!}{(2l+1)!} r^l. \end{aligned}$$

Перейдемо до встановлення асимптотичного вигляду радіальної функції частинки, що рухається в полі з потенціальною енергією U при $r \rightarrow \infty$. Оскільки при $r \rightarrow \infty$ величина $U \rightarrow 0$, то зрозуміло, що залежність радіальної функції $R_{k,l}$ від відстані r є такою ж, як і для вільної частинки — може змінитись лише фаза хвильової функції:

$$R_{k,l}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l)}{r}, \quad r \rightarrow \infty.$$

Тут δ_l — додаткова фаза, що “набігає” внаслідок дії поля U . Для вільної частинки, коли $U = 0$, додаткова фаза $\delta_l = 0$.

Маючи ці вирази, ми можемо знайти тепер асимптотичний вираз хвильової функції частинки, що розсіюється на силовому центрі. Виберемо таку систему координат, у якій вісь z напрямлена вздовж імпульсу налітаючої частинки \mathbf{k} , і розкладемо плоску хвилю в ряд за добутками сферичної функції на радіальну функцію вільної частинки:

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{l,m} Y_{l,m}(\theta, \varphi) R_{k,l}(r),$$

$A_{l,m}$ — коефіцієнти розкладу. Оскільки $\mathbf{kr} = kz = kr \cos \theta$ і з лівого боку відсутня залежність від азимутального кута φ , то залишається лише внесок із магнітним квантовим числом $m = 0$, коли сферична функція зводиться до полінома Лежандра:

$$Y_{l,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta),$$

$$e^{i\mathbf{kr}} = \sum_{l=0}^{\infty} B_l R_{k,l}(r) P_l(\cos \theta).$$

Коефіцієнти розкладу B_l знаходимо шляхом порівняння множників біля $r \cos \theta$ у лівій і правій частинах цієї рівності

$$\frac{(ikr \cos \theta)^l}{l!} = B_l k^{l+1} 2^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{l!}{(2l+1)!} r^l \times \frac{(2l)!}{2^l (l!)^2} \cos^l \theta.$$

Звідси маємо

$$B_l = \frac{i^l}{k} \sqrt{\frac{\pi}{2}} (2l+1).$$

Таким чином,

$$e^{i\mathbf{kr}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{i^l}{k} \sqrt{\frac{\pi}{2}} (2l+1) R_{k,l}(r) P_l(\cos \theta).$$

При $r \rightarrow \infty$

$$e^{i\mathbf{kr}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{\sin(kr - l\frac{\pi}{2})}{kr}.$$

Хвильова функція частинки в потенціальному полі U на великих відстанях буде мати вигляд, який різниться від цього додатковою фазою δ_l під знаком синуса і сталими C_l :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{\sin(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l)}{kr}.$$

Відніmemo від цього виразу плоску хвилю і отримаємо, за означенням, хвильову функцію розсіяної частинки

$$f \frac{e^{ikr}}{r} = \psi(\mathbf{r}) - e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

Ми не беремо тут до уваги сталої величини $1/\sqrt{V}$, яка випадає при визначенні амплітуди розсіяння f . Отже,

$$\begin{aligned} f \frac{e^{ikr}}{r} &= \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \\ &\times \left\{ C_l \sin \left(kr - l \frac{\pi}{2} + \delta_l \right) - \sin \left(kr - l \frac{\pi}{2} \right) \right\}. \end{aligned}$$

Сталі величини C_l підберемо так, щоб залишалась лише хвиля, яка поширюється від центра. Для цього треба покласти

$$C_l = e^{i\delta_l}.$$

Справді,

$$\begin{aligned} C_l \sin \left(kr - l \frac{\pi}{2} + \delta_l \right) - \sin \left(kr - l \frac{\pi}{2} \right) &= \frac{1}{2i} \left\{ C_l e^{i(kr - l\pi/2 + \delta_l)} \right. \\ &\left. - e^{i(kr - l\pi/2)} - C_l e^{-i(kr - l\pi/2 + \delta_l)} + e^{-i(kr - l\pi/2)} \right\} \\ &= \frac{1}{2i} \left\{ C_l e^{i(kr - l\pi/2 + \delta_l)} - e^{i(kr - l\pi/2)} \right\} \\ &- \frac{1}{2i} e^{-i(kr - l\pi/2)} (C_l e^{-i\delta_l} - 1) = \frac{e^{ikr}}{2i} (-i)^l (e^{2i\delta_l} - 1). \end{aligned}$$

У результаті

$$f = \frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 - e^{2i\delta_l}) P_l(\cos \theta).$$

Цей вираз розв'язує задачу зображення повної амплітуди розсіяння через парціальні внески з різними значеннями орбітального квантового числа, які залежать від додаткової фази δ_l .

Повний переріз розсіяння

$$\sigma = \int |f|^2 d\Omega = 2\pi \int_0^\pi |f|^2 \sin \theta d\theta$$

легко знайти, якщо врахувати, що поліноми Лежандра є взаємно ортогональними для різних значень l , що впливає з ортогональності сферичних функцій (див. §34):

$$\int_0^\pi P_l(\cos \theta) P_l(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll}.$$

У підсумку

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \left| 1 - e^{2i\delta_l} \right|^2 (2l+1),$$

або

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l.$$

Звідси, зокрема, маємо, що максимальний переріз розсіяння із заданим l дорівнює $4\pi(2l+1)/k^2$, якщо фаза $\delta_l = \pi/2 + n\pi$, $n = 0, 1, 2, \dots$. При $\delta_l = n\pi$ парціальний внесок до перерізу розсіяння дорівнює нулеві. Коли в околі максимуму парціального внеску в σ фаза δ_l швидко змінює своє значення як функція енергії налітаючої частинки, то говорять про так званий резонанс. Припускаючи поблизу резонансу лінійну залежність фази від енергії $\delta_l \simeq \pi/2 + 2(E - E_r)/\Gamma$, де E_r , Γ — додатні величини, які характеризують його положення і ширину, та, зауважуючи, що при цьому $\operatorname{ctg} \delta_l \simeq -2(E - E_r)/\Gamma$, знаходимо парціальний внесок до перерізу розсіяння

$$\begin{aligned} \sigma_l &= \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \frac{1}{1 + \operatorname{ctg}^2 \delta_l} \\ &= \frac{\pi}{k^2} (2l+1) \frac{\Gamma^2}{(E - E_r)^2 + (\Gamma/2)^2} \end{aligned}$$

— формула Брейта-Вігнера.

Повний переріз можна записати через уявну частину амплітуди розсіяння. Справді, з виразу для f маємо

$$\operatorname{Im} f(\theta) = \frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 - \cos 2\delta_l) P_l(\cos_l \theta).$$

Оскільки при $\theta = 0$ поліном $P_l(1) = 1$, то

$$\operatorname{Im} f(0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l.$$

Отже,

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} f(0),$$

тобто повний переріз розсіяння визначається уявною частиною амплітуди розсіяння вперед. Це співвідношення називають оптичною теоремою.

Приклад. Розсіяння на потенціалі твердих сфер. Нехай потенціальна енергія U дорівнює нулеві при $r > a$ і набуває безмежні значення при $r \leq a$. Прикладом такої взаємодії є зіткнення бильярдних куль діаметром a . Така функція U моделює відштовхувальну частину взаємодії, наприклад, атомів гелію. Розгляньмо внесок у розсіяння s -хвиль, тобто коли $l = 0$. Хвильова функція

$$R_{k,0}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(kr + \delta_0)}{r}.$$

Для забезпечення умови $R_{k,0}(r) = 0$ при $r = a$ необхідно покласти фазу

$$\delta_0 = -ka.$$

Тепер із формули для повної амплітуди розсіяння через парціальні внески, наведеної в цьому параграфі, отримуємо при $l = 0$ амплітуду в наближенні s -розсіяння:

$$f = \frac{i}{2k} (1 - e^{-2ika}) = -e^{-ika} \frac{\sin ka}{k}.$$

При малих значеннях енергії, коли $ka \ll 1$, амплітуда

$$f = -a.$$

Цікаво зіставити цю величину з амплітудою розсіяння в борнівському наближенні

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \nu_k.$$

Тепер коефіцієнт Фур'є енергії взаємодії ($ka \ll 1$)

$$\nu_k = \frac{2\pi\hbar^2}{m} a,$$

а потенціальна енергія

$$U = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \nu_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} a \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} a \delta(\mathbf{r}).$$

Цей вираз увів у 1936 році Е. Фермі для опису взаємодії нейтронів із ядрами. Нагадаємо, що тут m є зведеною масою і для розсіяння двох однакових частинок вона дорівнює половині маси частинки. Наприклад, для двох атомів гелію

$$U = \frac{4\pi\hbar^2}{m} a \delta(\mathbf{r}),$$

m — маса атома.

§ 108. Теорія непружного розсіяння

Нехай частинка з імпульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ і координатою \mathbf{r} налітає на систему, що складається із сукупності N частинок із координатами \mathbf{R}_j , $j = 1, \dots, N$. Позначимо оператор потенціальної енергії взаємодії налітаючої частинки із системою через \hat{V} . Він складається із суми енергій взаємодії з кожною частинкою системи

$$\hat{V} = \sum_{j=1}^N U(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|).$$

Для розрахунку диференціального перерізу розсіяння будемо виходити з виразу для ймовірності переходу за одиницю часу:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)}).$$

Хвильова функція налітаючої частинки до розсіяння є плоскою хвилею

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{V}}.$$

Ми нормуємо хвильові функції на великий об'єм періодичності V . Початкова енергія $E_i^{(0)}$ складається із суми енергії частинки $\hbar^2 k^2 / 2m$ й енергії системи, яку ми позначимо через E_A :

$$E_i^{(0)} = E_A + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Індексом A ми нумеруємо квантові стани системи, а її хвильова функція дорівнює $|A\rangle$. Отже, повна початкова хвильова функція є добутком хвильових функцій частинки та системи:

$$|i\rangle = |\mathbf{k}\rangle|A\rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{V}}|A\rangle.$$

У кінцевому стані хвильова функція

$$|f\rangle = |\mathbf{k}'\rangle|A'\rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}}}{\sqrt{V}}|A'\rangle,$$

а енергія

$$E_f^{(0)} = E_{A'} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}.$$

Матричний елемент оператора збурення

$$V_{fi} = \langle f|\hat{V}|i\rangle.$$

Для його розрахунку розкладемо спочатку функцію U в ряд Фур'є:

$$U(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \nu_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)},$$

$$\nu_{\mathbf{q}} = \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} U(R) d\mathbf{R}.$$

Тепер

$$V_{fi} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \nu_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{k}'|e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}|\mathbf{k}\rangle \sum_{j=1}^N \langle A'|e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}|A\rangle,$$

$$\langle \mathbf{k}'|e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{k}' - \mathbf{k}}$$

— символ Кронекера. Отже,

$$V_{fi} = \frac{\sqrt{N}}{V} \nu_{\mathbf{q}} \langle A'|\rho_{\mathbf{q}}|A\rangle,$$

де $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, а

$$\rho_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}.$$

Імовірність переходу за одиницю часу

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N}{V^2} |\nu_q|^2 |\langle A' | \rho_{\mathbf{q}} | A \rangle|^2 \delta \left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_{A'} - E_A \right).$$

Якщо цей вираз поділити на величину потоку, що налітає,

$$j_0 = \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{V},$$

підсумувати за всіма значеннями імпульсу частинки після розсіяння \mathbf{k}' , а також за всіма початковими станами системи $|A\rangle$, у яких вона знаходиться з імовірністю w_A , і за всіма кінцевими станами $|A'\rangle$, то ми знайдемо повний переріз непружного розсіяння:

$$\sigma = \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{A'} \sum_A w_A w_{i \rightarrow f} \Big/ \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{V}.$$

Імовірність реалізації початкового рівноважного стану системи частинок визначається розподілом Больцмана

$$w_A = \frac{e^{-E_A/T}}{Z},$$

де статистична сума

$$Z = \sum_A e^{-E_A/T}.$$

Таким чином,

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{\hbar k/mV} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}' \sum_A \sum_{A'} w_A \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N}{V^2} |\nu_q|^2 \\ &\times |\langle A' | \rho_{\mathbf{q}} | A \rangle|^2 \delta \left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_{A'} - E_A \right). \end{aligned}$$

Тут уже ми перейшли від підсумовування за хвильовими векторами до інтегрування. Для того щоб скористатись властивістю δ -функції, перейдемо до сферичних координат:

$$\int d\mathbf{k}' = \int d\Omega \int k'^2 dk'$$

і введемо нову змінну

$$\omega = \frac{\hbar}{2m}(k^2 - k'^2),$$

$$d\omega = -\frac{\hbar}{m}k' dk'.$$

Величина $\hbar\omega$ дорівнює зменшенню енергії частинки при розсіянні. З рівняння для ω визначаємо й межі інтегрування при заданому початковому значенні k . Тепер повний переріз

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{\hbar k/mV} \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N}{V^2} \int d\Omega \int \frac{m}{\hbar} d\omega k' \\ &\times \sum_A \sum_{A'} w_A |\nu_q|^2 |\langle A' | \rho_{\mathbf{q}} | A \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_A - E_{A'}). \end{aligned}$$

Знак мінус від $d\omega$ зникає внаслідок заміни місцями меж інтегрування. Використаємо інтегральне зображення δ -функції

$$\begin{aligned} \delta(\hbar\omega + E_A - E_{A'}) &= \frac{1}{\hbar} \delta\left(\omega + \frac{E_A - E_{A'}}{\hbar}\right) \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i[\omega + (E_A - E_{A'})/\hbar]t} dt \end{aligned}$$

і для перерізу розсіяння отримаємо:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{m^2}{\hbar^3} \int d\Omega \int \frac{d\omega}{(2\pi)^2} k'^2 |\nu_q|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \\ &\times N \sum_A \sum_{A'} w_A \frac{1}{2\pi\hbar} e^{iE_{A'}t/\hbar} \langle A' | \rho_{\mathbf{q}} | A \rangle e^{-iE_A t/\hbar} \langle A | \rho_{-\mathbf{q}} | A' \rangle \end{aligned}$$

або

$$\begin{aligned} \sigma &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{k} N \int d\Omega \int d\omega k' |\nu_q|^2 \frac{1}{2\pi} \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_A \sum_{A'} w_A \langle A' | \rho_{\mathbf{q}}(t) | A \rangle \langle A | \rho_{-\mathbf{q}}(0) | A' \rangle. \end{aligned}$$

Ми ввели зображення Гайзенберга для величини $\rho_{\mathbf{q}}$:

$$\rho_{\mathbf{q}}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \rho_{\mathbf{q}} e^{-i\hat{H}t/\hbar},$$

\hat{H} — гамільтоніан системи,

$$\rho_{\mathbf{q}}(0) = \rho_{\mathbf{q}},$$

$$\langle A' | \rho_{\mathbf{q}}(t) | A \rangle = e^{iE_{A'}t/\hbar} \langle A' | \rho_{\mathbf{q}} | A \rangle e^{-iE_A t/\hbar}.$$

Далі маємо

$$\begin{aligned} &\sum_A \sum_{A'} w_A \langle A | \rho_{-\mathbf{q}}(0) | A' \rangle \langle A' | \rho_{\mathbf{q}}(t) | A \rangle \\ &= \sum_A w_A \langle A | \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rho_{\mathbf{q}}(t) | A \rangle = \langle \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rho_{\mathbf{q}}(t) \rangle, \end{aligned}$$

де кутковими дужками позначено повне усереднення — квантово-механічне і статистичне. Отже, повний переріз розсіяння

$$\sigma = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{k} N \int d\Omega \int d\omega |\nu_q|^2 k' S(q, \omega),$$

де величину

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rho_{\mathbf{q}}(t) \rangle$$

називають “динамічний структурний фактор”. Він відіграє центральну роль у теорії непружного розсіяння. Величину $S(q, \omega)$ називають також функцією Ван Гова на честь бельгійського фізика-теоретика Леона Ван Гова, який увів її в обіг у 1954 році.

При виведенні цієї формули ми використали зображення Гайзенберга і залежність від часу t для оператора $\rho_{\mathbf{q}}$. Залежність від

часу можна “перекинути” на оператор $\rho_{-\mathbf{q}}$. У результаті отримаємо

$$\langle \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rho_{\mathbf{q}}(t) \rangle = \langle \rho_{-\mathbf{q}}(-t) \rho_{\mathbf{q}}(0) \rangle.$$

Крім того, ця величина не залежить і від напрямку вектора \mathbf{q} , оскільки в розкладі в ряд Фур’є потенціальної енергії $U(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|)$ при підсумовуванні за \mathbf{q} можна зробити заміну \mathbf{q} на $-\mathbf{q}$. Отже,

$$\langle \rho_{-\mathbf{q}}(-t) \rho_{\mathbf{q}}(0) \rangle = \langle \rho_{\mathbf{q}}(-t) \rho_{-\mathbf{q}}(0) \rangle = \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle.$$

Маючи повний переріз розсіяння σ , уведемо двічі диференціальний переріз розсіяння, який вимірюється експериментально:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k'}{k} N \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \nu_q \right|^2 S(q, \omega),$$

так що

$$\sigma = \int d\Omega \int d\omega \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}.$$

Він дорівнює відношенню кількості частинок, що розсіюються за одиницю часу в одиницю тілесного кута з розрахунку на одиничний інтервал енергії, до величини падаючого потоку. Якщо використати вираз для амплітуди розсіяння f в борнівському наближенні, то

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k'}{k} N |f|^2 S(q, \omega).$$

Непружне розсіяння дає змогу визначити як просторову структуру речовини, так і структуру її енергетичного спектра. Справді, якщо проінтегрувати $S(q, \omega)$ за всіма частотами ω , то отримаємо статичний структурний фактор системи S_q , який дає інформацію про її просторову структуру (див. також §56). Маємо

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(q, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \delta(t) \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle = \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle, \end{aligned}$$

де

$$S_q = \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle,$$

— статичний структурний фактор. Таким чином,

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(q, \omega) = S_q.$$

Далі динамічний структурний фактор можна записати в розгорнутому вигляді:

$$\begin{aligned} S(q, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_A w_A \langle A | \rho_{-\mathbf{q}} e^{i\hat{H}t/\hbar} \rho_{\mathbf{q}} e^{-i\hat{H}t/\hbar} | A \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_A \sum_{A'} w_A e^{i(E_{A'} - E_A)t/\hbar} \\ &\quad \times \langle A | \rho_{-\mathbf{q}} | A' \rangle \langle A' | \rho_{\mathbf{q}} | A \rangle \\ &= \sum_A \sum_{A'} w_A |\langle A' | \rho_{\mathbf{q}} | A \rangle|^2 \delta \left(\omega - \frac{E_{A'} - E_A}{\hbar} \right). \end{aligned}$$

Отже, величина $S(q, \omega)$ має δ -подібні піки для частот $\omega = (E_{A'} - E_A)/\hbar$, що дорівнюють різниці рівнів енергії системи, на якій розсіюється частинка. Насправді контур динамічного структурного фактора, внаслідок квазістаціонарності станів, є розширеним. Додаткове його розширення зумовлюють також і теплові рухи атомів речовини. Таким чином, динамічний структурний фактор має виразні максимуми, положення яких і визначає енергетичні рівні досліджуваної системи.

Наприклад, пучок ядер ${}^3\text{He}$ непружно розсіюється на мішені, яка складається з атомів свинцю-208. У результаті цього ядро ${}^{208}\text{Pb}$ переходить із деякого початкового стану з енергією E_A в збуджений стан, енергія якого дорівнює $E_{A'}$. Частинка ${}^3\text{He}$ реєструється приладами з енергією

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_A - E_{A'},$$

де $\hbar^2 k^2/2m$ — кінетична енергія ядра ${}^3\text{He}$, яке падає на мішень. Для певного кута розсіяння за різницею енергій

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k'^2}{2m},$$

на якій спостерігається максимум динамічного структурного фактора, визначають енергетичний спектр ядер ^{208}Pb . Головним у такому експерименті є точне вимірювання енергій розсіяних частинок, зокрема за довжиною треків в емульсії.

Цікавим є дослідження перерізу розсіяння електронів високих енергій на атомних ядрах. Особливий інтерес становить вивчення реакції вибивання протонів і нейтронів із ядра (електророзщеплення) для дослідження його оболонкової структури. При цьому виявляється можливим ідентифікувати оболонку, з якої вибито нуклон, і тим самим відтворити характер поля ядерного потенціалу¹.

Інший приклад — це непружне розсіяння нейтронів у рідкому ^4He . У цьому випадку нейтрон, що взаємодіє з ядрами атомів ^4He , збуджує всю їхню сукупність. Тобто нейтрон віддає енергію $\hbar\omega$ й імпульс $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ рідині як цілому. Типовий пік динамічного структурного фактора рідкого ^4He , визначеного методом непружного розсіяння нейтронів, тобто вимірюванням двічі диференціального перерізу розсіяння, нагадує розширений профіль спектральної лінії атома (див. §63). Експериментальні профілі динамічного структурного фактора моделюють, як правило, гауссівською або лоренцівською кривою. Лоренцівський характер такої кривої подібний до оптичних дисперсійних формул для показника заломлення та коефіцієнта поглинання поблизу резонансних частот (див. §64), коли враховувати час життя квазістаціонарних станів квантовомеханічних систем. Гауссівський характер контура динамічного структурного фактора формують теплові рухи атомів. Тому в загальному випадку профіль величини $S(q, \omega)$ можна зобразити згортокою лоренцівського та гауссівського контурів.

На рис. 78 зображено визначений за положенням цих піків енергетичний спектр рідкого ^4He залежно від хвильового вектора q . Про цей спектр говорять як про спектр елементарних збуджень.

У ділянці малих значень хвильового вектора \mathbf{q} збудження описують звукові коливання, енергія яких $E_q = \hbar qc$, c — швидкість звуку. Ці збудження називають фононами. Біля точки $q = q_0 \simeq 1.91 \text{ \AA}^{-1}$ енергетичний спектр має характерний мінімум

¹ Докладну інформацію про сучасний стан цієї проблеми можна знайти в: А. П. Пасичный, ФЭЧАЯ **41**, вып. 1, 197 (2010).

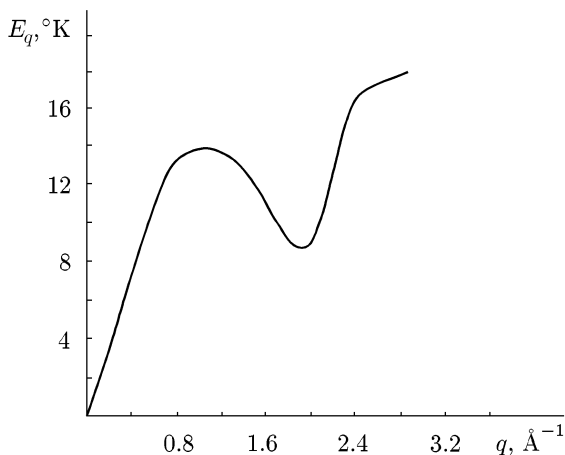


Рис. 78. Енергетичний спектр рідкого ${}^4\text{He}$.

$E_{q_0} = \Delta \simeq 8.6^\circ \text{K}$. Ці збудження називають ротонами. Назва походить від помилкового приписування їм вихрових рухів у рідині. Насправді механізм утворення цієї резонансної ділянки спектра пов'язаний з існуванням характерного для рідин ближнього порядку: коли найближчі сусіди вибраного атома розташовані на відстані, яка є порядку середньої міжатомної відстані a , і статичний структурний фактор має яскраво виражений пік у точці $q \simeq q_0$ (див. рис. 51). У впорядкованих структурах, як ми бачили на прикладі полієнового ланцюжка та кільцевих органічних молекул, енергія є пропорційною до $\cos qa$ і має характерні резонанси при

$$qa = 2\pi n, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

коли вона досягає мінімального нульового значення стосовно енергії основного стану. Перший такий резонансний мінімум на кривій “енергія–імпульс” для рідкого ${}^4\text{He}$ також повинен виникати в околі точки $q_0 = 2\pi/a$. Однак, унаслідок характерного для рідини безладу в розташуванні атомів, цей мінімум уже не дорівнює нулеві. Це й спостерігається в експерименті.

Зі збільшенням хвильового вектора q ширина піків динамічно-структурного фактора збільшується. Це ускладнює ідентифікацію положення їхніх максимумів, а починаючи з деяких значень $q = q_c$, вона стає просто неможливою. Це означає, що час життя таких квазістаціонарних станів є дуже малим. Сильне загасання цих станів указує на те, що вони просто-напросто відсутні, а таке квантове число, як хвильовий вектор, стає неадекватним для їх опису².

Великий декремент загасання цих станів зумовлений тим, що елементарні збудження розпадаються на два і більше. Імовірність такого розпаду сильно зростає при підході до значення $q_c \simeq 2.7 \text{ \AA}^{-1}$, яке і є точкою закінчення спектра. Головний внесок у цей механізм дає ймовірність розпаду збуджень з енергією 2Δ на два збудження з енергіями Δ і хвильовими векторами $q = q_0$, тобто на два ротони, що розлітаються під кутом $\theta = \pi/2$. Причому закон збереження імпульсу дає $q_c = 2q_0 \sin(\theta/2) = q_0\sqrt{2} \simeq 2.7 \text{ \AA}^{-1}$, що відповідає спостережуваному значенню.

§ 109. Динамічний структурний фактор

Динамічний структурний фактор повністю визначається своїми моментами

$$\bar{\omega}^n = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n S(q, \omega) d\omega.$$

Як ми бачили, нульовий момент, коли $n = 0$, дорівнює статичному структурному факторові S_q . Неважко обчислити перший момент:

$$\begin{aligned} \bar{\omega} &= \int_{-\infty}^{\infty} \omega S(q, \omega) d\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega e^{-i\omega t} \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle \\ &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle \frac{d}{dt} e^{-i\omega t} \end{aligned}$$

²Наведемо ще один приклад системи, у якій, унаслідок сильного загасання, немає стаціонарних станів. Келих зі звичайним вином, якщо ним цокатись, дзвенить через утворення в ньому стоячих хвиль, а келих із шампанським — ні. Бульбашки в шампанському є резонаторами, у яких збуджуються вимушені коливання. Оскільки ці резонатори мають загасання і їх є багато, то енергія звукових хвиль сильно поглинається.

$$\begin{aligned}
&= i \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle \frac{d}{dt} \delta(t) \\
&= -i \int_{-\infty}^{\infty} dt \delta(t) \frac{d}{dt} \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle = -i \langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \dot{\rho}_{-\mathbf{q}}(t) \rangle \Big|_{t=0}.
\end{aligned}$$

Із рівняння руху маємо

$$\dot{\rho}_{-\mathbf{q}}(t) = \frac{[\rho_{-\mathbf{q}}(t), \hat{H}]}{i\hbar},$$

де \hat{H} — гамільтоніан системи.

Отже, перший момент

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega S(q, \omega) d\omega = -\frac{1}{\hbar} \langle \rho_{\mathbf{q}} [\rho_{-\mathbf{q}}, \hat{H}] \rangle.$$

Якщо виходити з формули для $S(q, \omega)$, у якій замість $\langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \rho_{-\mathbf{q}}(t) \rangle$ стоїть $\langle \rho_{-\mathbf{q}}(-t) \rho_{\mathbf{q}}(0) \rangle$, то отримаємо, що

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega S(q, \omega) d\omega = \frac{1}{\hbar} \langle [\rho_{-\mathbf{q}}, \hat{H}] \rho_{\mathbf{q}} \rangle.$$

Зручно цей перший момент динамічного структурного фактора записати як півсуму двох останніх виразів

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega S(q, \omega) d\omega = \frac{1}{2\hbar} \langle [[\rho_{-\mathbf{q}}, \hat{H}], \rho_{\mathbf{q}}] \rangle.$$

Нехай гамільтоніан системи має вигляд

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \Phi,$$

де Φ — потенціальна енергія. Комутатор

$$\begin{aligned}
[\rho_{-\mathbf{q}}, \hat{H}] &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N [\rho_{-\mathbf{q}}, \nabla_j^2] \\
&= -\frac{\hbar^2 q^2}{2m} \rho_{-\mathbf{q}} + \frac{\hbar^2}{m} \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} (i\mathbf{q} \nabla_j),
\end{aligned}$$

а подвійний комутатор

$$[[\rho_{-\mathbf{q}}, \hat{H}], \rho_{\mathbf{q}}] = \frac{\hbar^2}{m} \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} i\mathbf{q}[\nabla_j, \rho_{\mathbf{q}}] = \frac{\hbar^2 q^2}{m}.$$

У результаті отримуємо

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega S(q, \omega) d\omega = \frac{\hbar q^2}{2m}.$$

У загальному випадку динамічний структурний фактор поблизу його піка можна зобразити лоренцевою кривою:

$$S(q, \omega) = S_q \frac{\Gamma_q/2\pi}{(\omega - E_q/\hbar)^2 + (\Gamma_q/2)^2},$$

де величина Γ_q — декремент загасання, який формується різними каналами реакцій розпаду збудженого стану системи. Інтеграл за всіма частотами від цього виразу, тобто нульовий момент функції $S(q, \omega)$, дає, як і повинно бути, статичний структурний фактор S_q .

Цей вираз для $S(q, \omega)$, тобто для двічі диференціального перебігу розсіяння, має широке застосування, зокрема і в теорії ядерних реакцій (відомий як формула Брейта–Вігнера), коли атомне ядро і частинка, що на нього налітає, тимчасово утворюють разом складне ядро зі своїми рівнями енергії, яке згодом розпадається.

Щодо декременту загасання, то наприклад, у рідкому ${}^4\text{He}$ він формується ангармонізмом коливань густини, який можна розглядати як розсіяння і розпад елементарних збуджень, причому $\Gamma_q \sim q^5$, $q \rightarrow 0$.

Розглянемо тепер другий момент динамічного структурного фактора. Виконуючи розрахунки, аналогічні до тих, які наведено в основному тексті цього параграфа при обчисленні першого моменту, знаходимо, що

$$\overline{\omega^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 S(q, \omega) d\omega = -\langle \rho_{\mathbf{q}}(0) \ddot{\rho}_{-\mathbf{q}}(t) \rangle \Big|_{t=0}.$$

Другу похідну $\ddot{\rho}_{-\mathbf{q}}(t)$ запишемо як комутатор першої похідної $\dot{\rho}_{-\mathbf{q}}(t)$ з гамільтоніаном \hat{H} , своєю чергою, першу похідну знову

представляємо через комутатор із \hat{H} і в результаті:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 S(q, \omega) d\omega = \frac{1}{\hbar^2} \langle \rho_{\mathbf{q}} [[\rho_{-\mathbf{q}}, \hat{H}], \hat{H}] \rangle.$$

Цей подвійний комутатор легко розраховуємо, оскільки комутатор величини $\rho_{-\mathbf{q}}$ з \hat{H} ми вже мали вище і тому

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 S(q, \omega) d\omega &= -\frac{q^2}{2m} \langle \rho_{\mathbf{q}} [\rho_{-\mathbf{q}}, \hat{H}] \rangle \\ &+ \frac{1}{m} \left\langle \rho_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^N \left[\frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} (i\mathbf{q}\nabla_j), \hat{H} \right] \right\rangle. \end{aligned}$$

Тут перший комутатор знову вже є готовий, а другий обчислюємо в один рядок і остаточно, збираючи все разом, одержуємо:

$$\overline{\omega^2} = \left\langle \rho_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} \left[\left(\frac{\mathbf{q}\hat{\mathbf{p}}_j}{m} + \frac{\hbar q^2}{2m} \right)^2 + \frac{i(\mathbf{q}\nabla_j\Phi)}{m} \right] \right\rangle,$$

де $\hat{\mathbf{p}}_j$ — оператор імпульсу j -ої частинки, Φ — потенціальна енергія системи.

Можна знайти інший вираз для другого моменту, якщо знову, починаючи з означення, розрахунок провести так, щоб один раз похідну за часом брати від $\rho_{-\mathbf{q}}(t)$, а другий раз “перекинути” її на $\rho_{\mathbf{q}}(t)$. Записуючи ці похідні через комутатор з \hat{H} у момент часу $t = 0$, знаходимо:

$$\overline{\omega^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 S(q, \omega) d\omega = -\frac{1}{\hbar^2} \langle [\rho_{\mathbf{q}}, \hat{H}] [\rho_{-\mathbf{q}}, \hat{H}] \rangle,$$

або в явному вигляді

$$\overline{\omega^2} = \left\langle \left(\sum_{j=1}^N \frac{e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} \frac{(\mathbf{q}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m} - \frac{\hbar q^2}{2m} \rho_{\mathbf{q}} \right) \right\rangle$$

$$\times \left\langle \left(\sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} \frac{(\mathbf{q}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m} + \frac{\hbar q^2}{2m} \rho_{-\mathbf{q}} \right) \right\rangle.$$

Цікаво знайти класичну межу цього рівняння. Коли \hbar спрямувати до нуля, а оператор $\hat{\mathbf{p}}_j$ замінити на класичний імпульс частинки \mathbf{p}_j і взяти до уваги, що середнє $\langle \hat{\mathbf{p}}_j \rangle = 0$, а $\langle (\mathbf{q}\mathbf{p}_j)(\mathbf{q}\mathbf{p}_l) \rangle / m^2 = \delta_{lj} q^2 \langle \mathbf{p}_j^2 \rangle / 3m^2 = \delta_{lj} q^2 T / m$, T — температура, то

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 S(q, \omega) d\omega = \frac{q^2 T}{m}, \quad \hbar \rightarrow 0.$$

Допитливий Читач з рівності правих частин обох знайдених рівнянь для другого моменту ω^2 , способи отримання яких різняться лише простим перекиданням похідної за часом, надібає на низку цікавих співвідношень (див. також виноску на стор. 623).

Приклад 1. Статичний структурний фактор класичної рідини. Порівняємо праві частини рівнянь для другого моменту динамічного структурного фактора, знайдені в основному тексті, коли $\hbar \rightarrow 0$, і отримуємо таке рівняння:

$$\frac{q^2 T}{m} S_q + \langle \rho_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} \frac{i(\mathbf{q}\nabla_j \Phi)}{m} \rangle = \frac{q^2 T}{m},$$

тут ми скористались тим, що $\langle (\mathbf{q}\mathbf{p}_j)^2 \rangle = q^2 T / m$, і означенням статичного структурного фактора $S_q = \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle$. Потенціальну енергію записуємо як суму енергій попарних міжчастинкових взаємодій $\Phi(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$, $i, j = 1, \dots, N$, для яких використовуємо розклад у ряд Фур'є, і тоді

$$\nabla_j \Phi = \frac{N}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \nu_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} (-i\mathbf{k}) \rho_{-\mathbf{k}},$$

де $\nu_{\mathbf{k}} = \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Phi(R) d\mathbf{R}$. У результаті наше рівняння стає таким:

$$S_q \left(1 + \beta \frac{N}{V} \nu_q \right) = 1 - \frac{\sqrt{N}}{V} \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} \neq \mathbf{q}}} \frac{(\mathbf{k}\mathbf{q})}{q^2} \beta \nu_{\mathbf{k}} \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle,$$

$\beta = 1/T$ — обернена температура.

У нульовому наближенні другим доданком у правій частині рівняння, що містить підсумовування за хвильовим вектором \mathbf{k} , можна знехтувати і знайти

статичний структурний фактор

$$S_q = 1 / \left(1 + \beta \frac{N}{V} \nu_q \right).$$

Це й є один із цікавих результатів, який ми знайшли фактично “з нічого” лише простим перекиданням похідної за часом, обчислюючи другий момент динамічного структурного фактора $S(q, \omega)$. Щобільше, ми можемо обчислити й наступне наближення для S_q , якщо припустити, що в цьому наближенні тричастинковий структурний фактор $S_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = \sqrt{N} \langle \rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2} \rho_{\mathbf{q}_3} \rangle$ можна розчепити на добуток трьох парних структурних факторів $S_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = S_{q_1} S_{q_2} S_{q_3}$ і взяти їх у рівнянні під знаком суми за \mathbf{k} в нульовому наближенні:

$$S_q = 1 / \left(1 + \beta \frac{N}{V} \nu_q + \Pi_q \right),$$

де функція

$$\Pi_q = \frac{1}{V} \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} \neq \mathbf{q}}} \frac{(\mathbf{k} \mathbf{q})}{q^2} \frac{\beta \nu_k}{1 + \beta \rho \nu_k} \frac{1}{1 + \beta \rho \nu_{|\mathbf{k}-\mathbf{q}|}},$$

$\rho = N/V$ — густина частинок у системі. Величину Π_q можна спростити, якщо зробити такі перетворення. По-перше, до останнього множника додаємо й віднімаємо одиницю. Вираз із доданою одиницею дорівнює нулеві внаслідок непарності функції під знаком суми (він змінює знак при заміні \mathbf{k} на $(-\mathbf{k})$), а разом із “мінус одиницею” цей останній множник має структуру першого множника під знаком суми. По-друге, робимо заміну $\mathbf{k} = -(\mathbf{k}' - \mathbf{q})$, розбиваючи наш вираз на два доданки, і зауважуємо, що один із них дорівнює $(-\Pi_q)$. Нарешті, після заміни “німого” індексу підсумовування \mathbf{k}' на $(-\mathbf{k})$ остаточно знаходимо

$$\Pi_q = -\frac{1}{2N} \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{q} \neq 0}} \frac{\beta \rho \nu_k}{1 + \beta \rho \nu_k} \frac{\beta \rho \nu_{|\mathbf{k} + \mathbf{q}|}}{1 + \beta \rho \nu_{|\mathbf{k} + \mathbf{q}|}}.$$

Отже, ми знову “з нічого” знайшли явний вигляд і наступного наближення для парного структурного фактора класичної рідини.

Для ілюстрації обчислимо величину Π_q для класичного електронного газу, коли $\nu_k = 4\pi e^2/k^2$, $\mathbf{k} \neq 0$:

$$\begin{aligned} \Pi_q &= -\frac{1}{2N} \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{q} \neq 0}} \frac{\varkappa_D^4}{(k^2 + \varkappa_D^2)((\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 + \varkappa_D^2)} \\ &= -\frac{1}{2N} \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{q} \neq 0}} \left[\frac{1}{(k^2 + \varkappa_D^2)} - \frac{1}{((\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 + \varkappa_D^2)} \right] \frac{\varkappa_D^4}{(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 - k^2} \end{aligned}$$

= (після заміни в другому доданку $k = -(\mathbf{k}' + \mathbf{q})$)

з пізнішим зняттям штриха)

$$= -\frac{1}{N} \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{q} \neq 0}} \frac{\varkappa_{\text{D}}^4}{(k^2 + \varkappa_{\text{D}}^2)(q^2 + 2\mathbf{q}\mathbf{k})},$$

де $\varkappa_{\text{D}} = \sqrt{4\pi e^2 \beta \rho}$ — так званий обернений радіус Дебая.

Тепер переходимо від підсумовування за \mathbf{k} до інтегрування у сферичних координатах, вибираючи вісь z уздовж вектора \mathbf{q} , і після елементарного інтегрування за кутами знаходимо

$$\Pi_q = -\frac{\beta e^2 \varkappa_{\text{D}}^2}{2\pi q} \int_0^\infty dx \frac{x}{x^2 + 1} \ln \left| \frac{x + q/2\varkappa_{\text{D}}}{x - q/2\varkappa_{\text{D}}} \right|.$$

Цей інтеграл дорівнює $\pi \operatorname{arctg}(q/2\varkappa_{\text{D}})$, і остаточно маємо³

$$\Pi_q = -\frac{\beta e^2 \varkappa_{\text{D}}^2}{2q} \operatorname{arctg}(q/2\varkappa_{\text{D}}).$$

Приклад 2. Другий момент динамічного структурного фактора бозерідини в основному стані.

Обчислимо хвильову функцію основного стану та статичний структурний фактор, порівнюючи між собою, як і в попередньому прикладі, два вирази для $\overline{\omega^2}$. Для цього розпишемо в явному вигляді праві частини двох виразів для другого моменту $\overline{\omega^2}$ динамічного структурного фактора, які наведені в основному тексті цього параграфу. Використаємо той факт, що хвильова функція основного стану бозерідини ψ_0 є дійсною і не має вузлів (див. також §91 та Приклад 3 до §81).

Отже, розпишемо праву частину першого виразу для $\overline{\omega^2}$:

$$\begin{aligned} \overline{\omega^2} &= \frac{\hbar^2}{m^2} \left\langle \rho_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} (\mathbf{q} \nabla_j \ln \psi_0)^2 \right\rangle + \left(\frac{\hbar q^2}{2m} \right)^2 \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle \\ &+ \frac{N}{V} \frac{q^2 \nu_{\mathbf{q}}}{m} \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{N}{V} \frac{(\mathbf{k}\mathbf{q}) \nu_{\mathbf{k}}}{m} \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rangle. \end{aligned}$$

³Для обчислення цього інтеграла спочатку диференціюємо його за параметром q і беремо інтеграл за x , а наступне інтегрування за q , з умовою, що при $q = 0$, шуканий інтеграл дорівнює нулеві, є елементарним і приводить нас до виписаного в тексті результату.

Тут кутовими дужками позначаємо усереднення за хвильовою функцією основного стану ψ_0 . Крім того, при одержанні цього виразу ми неодноразово використовували “трюк” з інтегруванням частинами. Для ілюстрації цього наведемо перетворення одного з чотирьох вихідних доданків, які виникають при розписуванні правої частини $\overline{\omega^2}$:

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \rho_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} \frac{(\mathbf{q}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m} \right\rangle \\
 &= -\frac{i\hbar}{m} \int d\mathbf{R}_1 \dots \int d\mathbf{R}_N \psi_0 \rho_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} (\mathbf{q}\nabla_j \psi_0) \\
 &= -\frac{i\hbar}{2m} \int d\mathbf{R}_1 \dots \int d\mathbf{R}_N \rho_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} (\mathbf{q}\nabla_j \psi_0^2) \\
 &= (\text{інтегруємо частинами за координатами } j\text{-ої частинки}) \\
 &= \frac{i\hbar}{2m} \int d\mathbf{R}_1 \dots \int d\mathbf{R}_N \psi_0^2 \sum_{j=1}^N (\mathbf{q}\nabla_j) \rho_{\mathbf{q}} \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}}.
 \end{aligned}$$

Розписуючи дію оператора ∇_j , знаходимо таке співвідношення:

$$\left\langle \rho_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} \frac{(\mathbf{q}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m} \right\rangle = \frac{\hbar q^2}{2m} (1 - \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle).$$

Аналогічно знаходимо праву частину і другого виразу для $\overline{\omega^2}$ з основного тексту цього параграфа:

$$\overline{\omega^2} = \frac{\hbar^2}{m^2} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} (\mathbf{q}\nabla_j \ln \psi_0) \right|^2 \right\rangle + \frac{\hbar^2 q^4}{2m^2} - \left(\frac{\hbar q^2}{2m} \right)^2 \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle.$$

Прирівнюючи обидва знайдені вирази для $\overline{\omega^2}$, остаточно знаходимо таке рівняння:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\hbar^2}{m^2} \left\langle \rho_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} (\mathbf{q}\nabla_j \ln \psi_0)^2 \right\rangle - \frac{\hbar^2}{m^2} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}}{\sqrt{N}} (\mathbf{q}\nabla_j \ln \psi_0) \right|^2 \right\rangle \\
 &+ \frac{\hbar^2 q^4}{2m^2} (\langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle - 1) + \frac{N}{V} \frac{q^2 \nu_{\mathbf{q}}}{m} \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle
 \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{N}{V} \frac{(\mathbf{kq})\nu_k}{m} \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rangle = 0.$$

Це рівняння дає змогу знайти хвильову функцію ψ_0 . Виберемо її так:

$$\psi_0 = C e^{-\frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}} \lambda_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}},$$

де $\lambda_{\mathbf{k}}$ — невідома функція, яку потрібно знайти з нашого рівняння, C — стала нормування. Якщо цю функцію ψ_0 підставити в рівняння і залишити лише доданки без підсумовування за хвильовим вектором \mathbf{k} , то легко знаходимо:

$$-\lambda_q^2 + 2 \left(1 - \frac{1}{\langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle} \right) + \frac{2N}{V} \nu_q \left/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right. = 0.$$

Щоб замкнути це рівняння, нам потрібно знайти вираз для структурного фактора основного стану $S_q = \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle$ через λ_q . Для цього використаємо вираз, яким ми вище ілюстрували “трюк” з інтегруванням частинами. Підставляючи в його ліву частину явний вигляд хвильової функції ψ_0 , знаходимо таке співвідношення:

$$S_q(1 + \lambda_q) = 1 + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{q} \neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{q^2} \lambda_{\mathbf{k}} \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rangle.$$

Ми отримали рівняння, яке формально збігається з рівнянням із попереднього прикладу для структурного фактора класичної рідини, якщо під $\lambda_{\mathbf{k}}$ розуміти величину $\beta N \nu_{\mathbf{k}} / V$ і хвильовий вектор підсумовування \mathbf{k} замінити на $(-\mathbf{k})$. Тому скористаємось розв’язком із попереднього прикладу і знайдемо, що

$$S_q = \frac{1}{1 + \lambda_q + \Pi_q},$$

$$\Pi_q = -\frac{1}{2N} \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{q} \neq 0}} \frac{\lambda_{\mathbf{k}}}{1 + \lambda_{\mathbf{k}}} \frac{\lambda_{|\mathbf{k} + \mathbf{q}|}}{1 + \lambda_{|\mathbf{k} + \mathbf{q}|}}.$$

Використаємо цей вираз у нашому рівнянні для λ_q (без врахування величини Π_q як такої, що містить зайве підсумовування за хвильовим вектором \mathbf{k}). У результаті маємо таке рівняння на λ_q :

$$\lambda_q^2 + 2\lambda_q - \frac{2N}{V} \nu_q \left/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right. = 0.$$

Розв’язок цього рівняння

$$\lambda_q = \alpha_q - 1,$$

де

$$\alpha_q = \sqrt{1 + \frac{2N}{V} \nu_q / \frac{\hbar^2 q^2}{2m}}.$$

Перед коренем ми вибираємо знак “+”, оскільки хвильова функція основного стану для ідеального бозе-газу $\psi_0 = \text{const} = 1/\sqrt{V^N}$ і отже, при $\nu_q = 0$ величина λ_q повинна дорівнювати нулеві.

Знайдений тут вираз для ψ_0 збігається з тим, який ми знайшли в §91 прямим розв’язуванням рівняння Шредингера. Однак тут ми знайшли і явний вираз для структурного фактора в наближенні “однієї суми за хвильовим вектором \mathbf{k} ”:

$$S_q = \frac{1}{\alpha_q + \Pi_q},$$

$$\Pi_q = -\frac{1}{2N} \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} + \mathbf{q} \neq 0}} \left(1 - \frac{1}{\alpha_k}\right) \left(1 - \frac{1}{\alpha_{|\mathbf{k} + \mathbf{q}|}}\right).$$

Підрахуємо величину $\Pi_{q \rightarrow 0}$ для зарядженого бозе-газу, коли $\nu_k = 4\pi e^2/k^2$, $\mathbf{k} \neq 0$:

$$\Pi_{q \rightarrow 0} = -\frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (k_0/k)^4}}\right)^2,$$

де $k_0 = (16\pi\rho m e^2/\hbar^2)^{1/4}$, $\rho = N/V$. Після переходу від підсумовування за \mathbf{k} до інтегрування

$$\Pi_{q \rightarrow 0} = -\frac{k_0^3}{4\pi^2\rho} \int_0^\infty x^2 \left(1 - \frac{x^2}{\sqrt{1+x^4}}\right)^2 dx.$$

Цей інтеграл зводиться до B -інтегралів Ейлера, і остаточно маємо

$$\Pi_{q \rightarrow 0} = -\frac{k_0^3}{24\pi^{5/2}\rho} \left[\Gamma^2\left(\frac{1}{4}\right) - \frac{3}{2}\pi\sqrt{2\pi} \right].$$

Приклад 3. Енергетичний спектр квантової рідини. Якщо припустити, що динамічний структурний фактор має лише один δ -подібний пік

$$S(q, \omega) = S_q \delta(\omega - E_q/\hbar),$$

де E_q — енергія елементарних збуджень, то його перший момент дає:

$$\frac{S_q E_q}{\hbar} = \frac{\hbar q^2}{2m}.$$

Тобто ми припускаємо, що існують лише елементарні збудження, пов'язані з флюктуаціями густини частинок системи. Звідси знаходимо вираз для енергетичного спектра квантової рідини, відомий як формула Фейнмана (1953 р.):

$$E_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m S_q}.$$

Р. Фейнман знайшов це співвідношення за допомогою варіаційного принципу, беручи пробну хвильову функцію нижнього збудженого стану квантової рідини у вигляді добутку коефіцієнта Фур'є флюктуацій густини частинок ρ_{-q} на хвильову функцію основного стану (див. також приклад 3 до §80).

Такий же результат отримуємо в припущенні, що контур $S(q, \omega)$ має лоренцівський або гауссівський профіль. Наприклад, для лоренцівського профілю динамічного структурного фактора, наведеного в основному тексті цього параграфа, маємо:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \omega S(q, \omega) d\omega &= \int_{-\infty}^{\infty} [(\omega - E_q/\hbar) + E_q/\hbar] S(q, \omega) d\omega \\ &= S_q \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\Gamma_q/2\pi}{x^2 + (\Gamma_q/2)^2} dx + \frac{S_q E_q}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_q/2\pi}{x^2 + (\Gamma_q/2)^2} dx \\ &= \frac{S_q E_q}{\hbar}, \end{aligned}$$

оскільки перший інтеграл за $x = \omega - E_q/\hbar$ дорівнює нулеві, а другий — одиниці.

Уперше енергетичний спектр рідкого ${}^4\text{He}$ (з явним виразом для S_q) на прикладі моделі слабконеідеального бозе-газу ще в 1947 році обчислив М. М. Боголюбов⁴.

⁴М. М. Боголюбов (1909–1992) зробив видатний внесок у різні ділянки сучасної математики, фізики, механіки. Працював у Києві, Чернівцях, Москві, Дубні, неодноразово бував у Львові. У Києві заснував Інститут теоретичної фізики Академії наук України, який названо тепер його ім'ям.

Знайдений вираз для спектра E_q є точним при $q \rightarrow 0$, тобто в ділянці звукових коливань:

$$E_q = c\hbar q, \quad S_q = \frac{\hbar q}{2mc},$$

c — швидкість звуку. З високою точністю ці співвідношення перевірено на рідкому ${}^4\text{He}$ в нейтронних дифракційних експериментах.

У ділянці більших значень хвильового вектора формула Фейнмана дає для ${}^4\text{He}$ лише якісні результати. Зокрема енергія E_q має характерний ротонний мінімум (але завищений удвічі), спричинений існуванням максимуму структурного фактора, який свідчить про наявність ближнього порядку в рідині.

ПІСЛЯМОВА

На цьому завершуємо виклад квантової механіки. Багато цікавих проблем залишилось нерозглянутими, деяких питань ми лише торкнулись у надії зацікавити Читача; є питання, які сьогодні можливо розглянути лише в спеціальних курсах. Однак Читач, який засвоїв цей матеріал, терпеливо і мужньо пройшовши його від початку до кінця, здобуде достатньо глибоке розуміння квантовомеханічних законів, за допомогою яких Природа керує всім тим, що ми спостерігаємо навколо себе.

Автор мав спокусу (якої не позбувся й тепер) завершити книжку спеціальним обговоренням філософських проблем основ квантової механіки, виклавши свої погляди, хоча достатньою мірою вони представлені в різних місцях цього підручника. Таке обговорення, мабуть, найкраще проводити як дискусії, у результаті яких можна дійти до тоншого розуміння того, чому саме так улаштований Наш Світ. Зазначимо, що автор далекий від тієї думки, ніби вичерпно пізнавати навколишній світ можна лише послідовним нарощуванням логічних зв'язків у вигляді тверджень та рівнянь. Є інші підходи, які не потребують мови рівнянь, а використовують, наприклад, засоби мистецтва. Ці різні шляхи взаємодоповнювальні. Саме тому ми намагались проводити порівняння різних явищ, що описуються квантовомеханічними законами та законами класичної фізики, наводили аналогії з історії, музики, мистецтва... Тут ми стикаємось із відомою проблемою двох культур, із взаємодією образного та логічного мислення.

... Можливо, Природа "підсовує" нам лише те, що ми хочемо побачити. Можливо, справжнє розуміння вона віддаляє на межу можливостей нашого розуму, де воно лише мерехтить. Але важливим є те, що просте слово "цікаво" керує нами в нестримному прагненні пізнати всю її Красу.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] *Давыдов А. С.* Квантовая механика / А. С. Давыдов. — Москва : Наука, 1973. — 704 с.
- [2] *Блохинцев Д. И.* Основы квантовой механики / Д. И. Блохинцев. — Москва : Наука, 1983. — 664 с.
- [3] *Юхновський І. Р.* Квантова механіка / І. Р. Юхновський. — Київ : Либідь, 1995. — 352 с.
- [4] *Глауберман А. Ю.* Квантова механіка / А. Ю. Глауберман. — Львів : Вид-во Львів. ун-ту, 1962. — 507 с.
- [5] *Федорченко А. М.* Теоретична фізика : у 2 т. / А. М. Федорченко. — Київ : Вища школа, 1993. — Т. 2. — 415 с.
- [6] *Соколов А. А.* Квантовая механика / А. А. Соколов, И. М. Тернов, В. И. Жуковский. — Москва : Наука, 1979. — 529 с.
- [7] *Ландау Л. Д.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Москва : Наука, 1989. — 767 с.
- [8] *Дирак П. А. М.* Принципы квантовой механики / П. А. М. Дирак. — Москва : Наука, 1979. — 408 с.; Основы квантовой механики / П. А. М. Дирак. — Москва ; Ленинград : Гос. техн.-теор. изд-во, 1932. — 323 с.
- [9] *Фок В. А.* Начала квантовой механики / В. А. Фок. — Москва : Наука, 1976. — 376 с.
- [10] *Ферми Е.* Квантовая механика : конспект лекций / Е. Ферми. — Москва : Мир, 1968. — 366 с.

- [11] *Шифф Л.* Квантовая механика / Л. Шифф. — Москва : Изд-во иностр. лит., 1959. — 475 с.
- [12] *Фейнман Р.* Фейнмановские лекции по физике : в 9 т. / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. — Москва : Мир, 1966. — Т. 8, 9. — 526 с.
- [13] *Фейнман Р.* Квантовая механика и интегралы по траекториям / Р. Фейнман, А. Хибс. — Москва : Мир, 1968. — 382 с.
- [14] *Бом Д.* Квантовая теория / Д. Бом. — Москва : Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. — 728 с.
- [15] *Левич В. Г.* Курс теоретической физики : в 2 т. / В. Г. Левич, Ю. А. Вдовин, В. А. Мямлин. — Москва : Наука, 1971. — Т. 2. — 936 с.
- [16] *Зоммерфельд А.* Строение атома и спектры / А. Зоммерфельд. — Москва : Изд-во иностр. лит., 1957. — Т. 2. — 696 с.
- [17] *Мессиа А.* Квантовая механика : в 2 т. / А. Мессиа. — Москва : Наука, 1978.
- [18] *Нейман Й.* Математические основы квантовой механики / Й. Нейман. — Москва : Наука, 1964. — 366 с.
- [19] *Грин Х.* Матричная квантовая механика / Х. Грин. — Москва : Мир, 1968. — 164 с.
- [20] *Базь А. И.* Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике / А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов. — Москва : Наука, 1971. — 544 с.
- [21] *Кемпфер Ф.* Основные положения квантовой механики / Ф. Кемпфер. — Москва : Мир, 1967. — 392 с.
- [22] *Збірник задач з квантової механіки / І. О. Вакарчук, Т. В. Кулій, О. В. Кнігініцький, В. М. Ткачук.* — Львів : Львів. ун-т, 1996. — 32 с.

- [23] Сборник задач по теоретической физике / Л. Г. Гречко, В. И. Сугаков, О. Ф. Томасевич и др. — Москва : Высшая школа, 1972. — 336 с.
- [24] *Флюгге З.* Задачи по квантовой механике : в 2 т. / З. Флюгге. — Москва : Мир, 1974.
- [25] *Иродов Е. И.* Сборник задач по атомной и ядерной физике / Е. И. Иродов. — Москва : Наука, 1966. — 370 с.
- [26] *Галицкий В. М.* Задачи по квантовой механике / В. М. Галицкий, Б. М. Карнаков, В. И. Коган. — Москва : Наука, 1981. — 323 с.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Абсолютно чорне тіло** 14, 509
Адіабатична гіпотеза 549
Адіабатичне наближення 698, 700
Адіабатичний інваріант 264
Амплітуда розсіяння 817, 823, 825, 829
Анапольне випромінювання 525
Антисиметрична хвильова функція 654, 657
Античастинки 619
- Бозе-конденсат** 658, 661
Бозони 53, 105, 572, 654, 655
Бора-Зоммерфельда умова квантування 580
Бора магнетон 524, 619
Борівський радіус 357, 369
Борнівське наближення 825, 830, 839, 845
Бра-вектор 140
- Вакуумний стан** 198, 202, 489, 495, 558
Валентність 717
Ван дер Ваальса сили 707, 724
Векторний потенціал 31, 48, 164, 484, 491
Вектор поляризації 486, 545, 760
Вектор стану 44, 492, 495 і далі
Вікове (секулярне) рівняння 147
Віна закон 14
Віріалу теорема 175, 375 — — узагальнена 192
Виродження спектра 127
ВКБ наближення 254
Водневий зв'язок 724
- Гамільтона рівняння** 31, 155, 169, 487
Гамільтона-Якобі рівняння 31, 254
Гамільтоніан 87, 112, 576, 585, 627, 641, 688, 850 і далі
- Гелій орто-, пара-** 674
Гетерополярний хімічний зв'язок 707
Гомеополярний хімічний зв'язок 707
Групова швидкість 57
Гюйгенса принцип 34
- Галілея перетворення** 567
Гауссівський контур 847
Гіромагнітне співвідношення 619
- Де Бройля гіпотеза** 25, 32, 46, 161 — довжина хвилі 25, 241, 265 — хвиля 25, 111
Девіссона-Джермера дослід 27, 35
Дейтрон 323
Детермінізм лапласівський 42
Дипольне електричне випромінювання 513, 514, 525
Дипольне магнітне випромінювання 525, 531
Дипольний електричний момент 332, 438, 545
Дипольний магнітний момент 524
Дипольні переходи 521, 525
Дисперсія 58, 494, 553
Диференціальний переріз розсіяння 479, 562, 820, 824, 828, 840 і далі
Дірака дельта-функція 76, 79, 82
Довгохвильове наближення 548
Довжина розсіяння 824
Додаткова фаза 835
Дуалізм корпускулярно-хвильовий 38
- Еніон** 660
Ефект Ааронова-Бома 48 — Зеемана 641 — Казимира 497 — Штарка 438

- Закон збереження енергії 23,
167, 312, 474
535, 559 і далі
— імпульсу 849
— моменту імпульсу 269
— Стефана–Больцмана 14, 21
- Імпульсне зображення 140, 572
Індекс зображення 139, 140, 204
— стану 139, 144, 405, 658
Інтеграл перекриття 704, 710
Інтерференція 37, 40
- Йонний зв'язок** 723
- Канонічно спряжені величини** 29,
118, 175, 269
- Квадрупольне випромінювання
525, 527
- Квазістаціонарні стани 171, 532,
535, 535, 536
- Квантова брахістохрона 123, 472,
649
- Квантова криптографія 30, 773
Квантований простір 787
- Квантова телепортація 30, 71, 93,
749, 755, 759, 761 і далі
- Квантове число азимутальне 270
— головне 271, 359, 373,
381, 582, 641 і далі
— магнітне 367, 643
— орбітальне 359, 373, 393,
520, 580, 646 і далі
— радіальне 270, 359, 373,
376, 380, 394 і далі
- Квантовий комп'ютер 30
— перехід 532, 609, 611
- Кватерніон 316
- Кеплера проблема 367, 575, 580,
Кет-вектор 140
- Клонування станів 775
- Кляйна–Гордона–Фока рівняння
29, 570, 573, 575 і далі
- Ковалентний хімічний зв'язок
337, 707, 715
- Когерентні стани 137, 203, 206
- Коефіцієнт відбивання бар'єра
234, 239
— прозорості 234, 241, 247
- Компактифіковані вимірності
382, 398
- Комптонівська довжина 571
Комутатор 106, 786, 292, 297,
522 і далі
- Координатне зображення 140,
142, 187, 258, 289, 409,
494 і далі
- Кореляція квантова 756
- Кратність виродження 355, 367,
435
- Кулонівський інтеграл 673, 674,
676, 704, 712 і далі
- Лагерра** поліном 355, 464
- Ланде множник 644
- Лежандра поліном 306, 310, 390,
836
- Лемба зсув 630, 633
- Лінійний оператор 103, 105, 150
- Лоренца пертворення 47, 586
- Матриця розсіяння** 471
- Матриці Дірака 584, 586
— Паулі 147, 315, 591, 636, 772
- Матричний елемент 143, 144, 148,
178, 201, 297, 323, 405, 439,
680 і далі
- Метод Томаса–Фермі 690
— Фейнмана 276, 859
- Молекула водню 701
- Момент імпульсу 25, 287, 328
— кількості руху 24, 259,
287, 293, 313, 595, 612 і далі
— кутовий 288
- Наближення**
Борна–Оппенгайма 700
- Наногетеросистема 120
- Напрявленість хімічного зв'язку
371
- Нейтрино 65
- Неперервний спектр 126, 128, 171
372, 831 і далі

- Нормування хвильової функції
44, 227 і далі
- Нульова енергія 496, 497
— задача 400, 402
- Нульове наближення 399, 417,
438, 576, 627, 667, 708 і далі
- Нульові коливання 96, 171, 191
495, 620 і далі
- Ньютона рівняння 31, 156, 249,
253, 382, 568
- Обмінна енергія 62, 68, 148, 656
- Обмінний інтеграл 673, 678, 685,
704, 709
- Оператор Адамара 147
— інверсії 116, 312
— стискання 115
— фізичної величини 101, 103
- Оптична теорема 839
- Ортогелій 674
- Ортогональність хвильових
функцій 126
- Осцилятор ангармонічний 96,
268, 406, 408, 454 і далі
— гармонічний 95, 186, 195,
267
- Парагелій** 674
- Парадокс Айнштайна–
Подольського–Розена 70
— де Бройля 70
— з котом Шредингера 69
- Параметр схований 776, 778, 783
- Парастатистика 659
- Паулі рівняння 616, 619
- Переходи заборонені 520, 537
— спонтанні 171, 532
- Планка гіпотеза 15, 24, 489
- Повний момент кількості руху
294, 612, 643
- Позитрон 29, 610, 655
- Поляризація кругова 486, 518
— лінійна 486
- Поляризованість атома 545, 550,
554
- Потенціальний бар'єр 233, 234,
242, 247
- Повна система функцій 129
- Послугаги Бора 23
- Правила відбору для
електричних і магнітних
дипольних переходів 520
— — — квадрупольних
переходів 528
- Правило квантування
Бора–Зоммерфельда 25, 260,
580
— сум 552
- Представлення взаємодії 179
— власне 492
— Гайзенберга 176
— імпульсне 206
— координатне 202
— Шредингера 176
- Принцип доповнювальності 29
— Мопертюї 276
— найменшої дії 31, 67, 276,
278
— невизначеностей 92, 95, 455
— Паулі 609, 658
— Ферма 276
- Проблема двох культур 55, 678,
861
- Пробна функція 451, 452, 453, 454
682, 687, 688 і далі
- Пуассона дужки 118, 166
— — деформовані 120, 789
- Радіальне рівняння** 341, 344, 349,
356, 377, 387, 640, 833 і далі
- Редукція хвильової функції 92,
773
- Релея–Джинса закон 17
- Рівноважне випромінювання 14
- Робота виходу 22, 559
- Ротатор 328
- Самоузгоджене поле 687
- Самоспрямлений оператор 104,
159, 680
- Середнє значення оператора 632,
679, 701
— — фізичної величини 102

Секулярне рівняння 147
Сила Лоренца 532
— осцилятора 556
Симетрична функція 53, 654, 657,
714
Синглетний стан 673, 705, 707
Спектр значень
фізичної величини 111
Співвідношення невизначеностей
28, 89, 131, 493, 786 і далі
Спін 312
Спінор 599, 612, 616
Спін-орбітальна взаємодія 620
Сплутані стани 749, 667, 756, 761
Спонтанне випромінювання 171,
513
Стани симетричні
й антисиметричні 757
Статистика Боза–Айнштайна
203, 655
— Фермі–Дірака 245
Стаціонарні стани 170
Стиснуте світло 494
Ступінь йонності зв'язку 723
Сума станів 509
Суперсиметрія 211, 572
Сферична функція 311, 517
Сховані параметри 39, 776, 778, 783

Темна енергія 65
— матерія 65, 100

Тензор поляризованості 550

Теорія Бора 23
— Дірака 29, 139, 594, 595
— збурень 399, 406, 434,
467, 537, 576, 660 і далі

Томаса “половинка” 625

Тонка структура 100, 578, 582,
633, і далі

Точка повороту 233, 247, 257, 261,
581 і далі

Триплетний стан 673, 674, 706

Тунельний ефект 51
— — Джозефсона 51, 634

Умова застосовності теорії
збурень 405, 443
Унітарні перетворення 127, 592

Фазова траєкторія 264, 267
— об'єм 691
— швидкість 26, 161

Факторизації метод 208, 377

Ферміон 53, 655

Флюктуації 428, 495, 572, 631

Формула Бардіна–
Купера–Шріффера 434
— Брейга–Вігнера 838, 851
— Планка 18, 21, 509
— Резерфорда 479, 828

Фотоэффект 22, 489, 557

Фотон 22, 69, 489, 507 і далі

Фраунгоферові лінії 512

Функція Гріна 820
— Ейрі 226, 258

Циклоїдальний маятник 122, 273

Частота переходу 179, 370

Чорної діри
— гамільтоніан 123
— основний стан 458

Ширина спектральної лінії 496,
532, 536

Шредингера рівняння 26, 155,
162, 181, 187, 224, 284, 341,
345, 431, 533 і далі

Штарка ефект лінійний 439
— — квадратичний 439

Явище биття 43, 68, 678
Ядерний квадрупольний
резонанс 332

CP-інваріантність 322
EPR-пара 71, 748, 750, 760
EXAFS-спектроскопія 564
RSA-код 774
SUSY 211
WIMP 65

ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК

- Ааронов Я., 48
Айнштайн А., 22, 26, 28, 38, 489, 559,
567, 568, 655
Ампер А., 32
Андерсон К. Д., 29, 610
Архімед, 167
- Бабій Б. Т., 512
Бальмер Й., 24
Бардін Дж., 434
Баргман В., 64
Белл Дж., 39, 778
Бессель Ф.-В., 32
Блекетт П., 610
Боголюбов М. М., 859
Больцман Л., 14, 19
Больяї Я., 783
Бом Д. Дж., 48
Бор Н., 23–25, 29, 136, 360
Борн М., 23, 26–28, 37, 44, 825
Бозе С., 203, 655
Бріллюєн Л., 254
Бройль Л. де, 25, 26, 46, 70
Буняковський В. Я., 90
- Ван Гов Л., 844
Ватсон Д., 246
Вейль Г., 28, 117, 610
Вентцель Г., 254
Вільсон К., 416
Вільсон Р. В., 246, 539
Вільсон В., 25
Вімен К., 660
Він В., 14
- Вінер Н., 28
- Гайдеггер М., 409
Гайзенберг В., 27, 28, 89, 179, 313, 472,
663
Гайтлер В., 702
Гамільтон У. Р., 276, 316
Гартрі Д. Р., 687
Гельмгольц Г. Л. Ф., 276
Герц Г., 22
Герман Г., 39
Геродот, 167
Гільберт Д., 28
Гюйгенс Х., 32
- Гайгер Г., 248
Галілей Г., 31, 32, 117
Гамов Г. А., 246
Гаудсміт С., 313
Гаусс Г., 783
Глаубер Р., 137, 204
Гордон Дж., 29
Грассман Г., 655
Грін Г., 208
Гюрні Р., 246
- Дебай П., 23, 25, 26
Декарт Р., 258
Девіссон К., 27, 35
Джеффріс Г., 254
Джермер Л., 27, 35
Джозефсон Б. Д., 51, 52, 634
Дірак П. А. М., 27–29, 50, 66, 140, 160,
276, 468, 582, 593, 609, 611,
612, 655

Еверетт Г., 93
Евклід, 167
Еддінгтон А. С., 634
Ейлер Л., 276
Ейрі Є. Б., 258
Еренфест П., 169, 249, 264
Ерстед Х., 32
Есакі Л., 52
Етвеш Р., 32
Живер І., 52
Зоммерфельд А., 25, 578, 582
Йордан П., 28
Йост Р., 416
Калуца Т., 398
Кант І., 381
Карман Т., 23
Казимир Г., 497
Кеплер Й., 24, 31
Кеттерле В., 660
Кірхгоф Г., 14
Клаузіус Р. Ю. Е., 175
Кліффорд В. К., 584
Кляйн О., 29
Кондон Е., 246
Коперник М., 31
Корнелл Е., 660
Крамерс Г. А., 254, 313
Крік Ф., 246
Кроніг Р., 313
Кулон Ш., 32
Купер Л., 434
Курльбаум Ф., 17
Куц П., 620
Лагранж Ж. Л., 31, 276
Ландау Л., 645
Ланде А., 644
Лаплас П. С., 42, 383
Лемб У., 630
Ленард Ф., 22

Ленц В., 383
Лобачевський М., 783
Лондон Ф., 49, 702
Льюїс Г. Н., 22, 489
Ляйбніц Г. В., 276
Люммер О., 16
Мебіус А. Ф., 258
Мисько Е., 697
Міліянчук В. С., 438
Міллікен Р., 22
Мопертюї П.-Л. М. де, 276
Нейман Й. фон, 39
Нетер Е., 276
Неттол Дж., 248
Ньютон І., 31, 32, 167
Оппенгаймер Р., 122
Паєрлс Р., 121
Парсел Е., 531
Пастер Л., 312
Патик В., 697
Паулі В., 121, 313, 386, 655, 658
Пензіас А. А., 246, 539
Планк М., 13, 14, 18, 21, 22, 276, 489
Подольський Б., 70
Прінгсгайм Е., 16
Пуанкаре А., 567, 568
Раман Ч., 69
Рамзауер К., 27
Релей Дж., 15, 254
Резерфорд Е., 23, 479, 817
Рідберг Й. Р., 357
Рітц В., 24
Розен Н., 70
Рубенс Г., 17
Рубінович В., 42, 527
Рунге К., 383
Снайдер Г., 122
Сноу Ч., 678

Стефан Й., 14
Стокс Дж. Є., 258
Столетов О. Г., 22

Томас Л., 625, 691
Томонага С., 32
Томсон Г. П., 27, 35

Уїллер Дж., 93
Уленбек Дж., 313

Фарадей М., 32
Фейнман Р., 27, 32, 66, 276, 859
Ферма П., 276
Фермі Е., 474, 655, 691, 840

Фок В. А., 29, 687
Фраунгофер Й., 512

Хюлст Х., 531

Цицерон, 167

Шварц Г. А., 90
Швінгер Ю., 32
Шредингер Е., 26–29, 69, 137, 159, 161,
162, 204, 360, 386, 570, 663

Шріффер Дж., 434

Юен Г., 531

Навчальне видання

ВАКАРЧУК

Іван Олександрович

КВАНТОВА МЕХАНІКА

видання третє, доповнене

Затверджено Міністерством освіти і науки України
як підручник для студентів вищих навчальних закладів
(Лист 1.4/18-Г--271 від 07.02.07)

Мовний редактор *Марія Білоус*

Комп'ютерна верстка *Олена Кіктева*

Технічний редактор *Софія Довба*

Художнє оформлення *Федір Лукавий*

НБ ІНУС



737353

Підписано до друку 07.02.2007. Формат 60 × 90¹/₁₆.
Папір офс. Гарн. Times. Друк офс. Умовн. друк. арк. 53.
Умовн. фарбовідб. 53,23. Обл. вид. арк. 42,78.
Тираж 7000 прим. Зам. 77

Львівський національний університет імені Івана Франка
79000, Львів, вул. Університетська, 1

Видавничо-виробниче підприємство "Місіонер"
вул. Василянська, 8, м. Жовква, Львівська обл., 80300