О. Г. ШЕВЧУК

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
з курсу квантової механіки

ЧАСТИНА ІІ.

Спеціальні задачі та методи квантової механіки

Ніжинський державний університет
імені Миколи Гоголя

О. Г. ШЕВЧУК

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
З КУРСУ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

ЧАСТИНА ІІ.
Спеціальні задачі та методи квантової механіки

Навчальний посібник

Ніжин – 2023

УДК 514.743(075.8)
Ш37

Рекомендовано вченою радою
Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя
(НДУ ім. М. Гоголя)
Протокол № 13 від 30.06.2023 р.

Рецензенти:

Москаленко О. В. – доцент кафедри хімії та фармації, кандидат хімічних наук;

Кресан Т. А. – кандидат технічних наук, доцент, в. о. завідувача кафедри природничо-математичних та загальноінженерних дисциплін відокремленого підрозділу Національного університету біоресурсів і природокористування України «Ніжинський агротехнічний інститут».

Ш37 Конспект лекцій з курсу квантової механіки. Ч.II. Спеціальні задачі та методи квантової механіки: навчальний посібник. – Ніжин: НДУ ім. М. Гоголя, 2023. – 172 с.: іл.

У другій частині запропонованого конспекту з курсу квантової механіки поданий повний виклад лекційної компоненти навчального матеріалу присвячений спеціальним задачам та методам цього розділу теоретичної фізики у відповідності до вимог кредитно-модульної системи навчання за стандартами освітньо-професійної програми спеціальності 6.070200. «Прикладна фізика» напряму підготовки 0702, освітньо – кваліфікаційного рівня «бакалавр».

Конспект містить виклад навчального матеріалу, який за критеріями професійних умінь та навичок освітньо-кваліфікаційної характеристиками спеціальності 6.070200. «Прикладна фізика» виноситься на самостійне опрацювання.

Посібник розрахований на використання в навчальному процесі студентами напрямів підготовки «Прикладна фізика» спеціалізації «наноматеріали».

УДК 514.743(075.8)

© Шевчук О. Г., 2023
© НДУ ім. М. Гоголя, 2023

ЗМІСТ

ВСТУП ... 7

РОЗДІЛ І. ПРЕДСТАВЛЕННЯ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ ... 9

ЛЕКЦІЯ № 1 (10). ПРЕДСТАВЛЕННЯ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ. КВАНТОВА МЕХАНІКА У КООРДИНАТНОМУ ПРЕДСТАВЛЕННІ ... 9

1. Побудова ортогонального базису в координатному представленні для «кет»-гільбертового простору ... 9
2. Представлення одиничного вектора (повнота базису $\left|G^{\infty}\right\rangle$) ... 10
3. Запис компонентів вектора та самого вектора в $\left|G^{\infty}\right\rangle$ у координатному представленні ... 10
4. Матричне представлення оператора в координатній формі ... 10
5. Матричні елементи оператора координати у власному представленні ... 11
6. Матричний елемент оператора імпульсу в координатному представленні ... 11
7. Середнє значення динамічної змінної та імовірність значень динамічної змінної в координатному представленні ... 13

Контрольні запитання та завдання ... 13

ЛЕКЦІЯ № 2 (11). ПРЕДСТАВЛЕННЯ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ. КВАНТОВА МЕХАНІКА У ІМПУЛЬСНОМУ ПРЕДСТАВЛЕННІ ... 14

1. Побудова ортонормованого базису з власних векторів оператора імпульсу ... 14
2. Координати вектора та його запис в $\left|G^{\infty}\right\rangle$ за Р-представленням ... 15
3. Матриця оператора динамічної змінної в Р-представленні ... 15
4. Оператор імпульсу у власному представленні ... 16
5. Оператор координати в Р-представленні ... 17
6. Обчислення середнього значення в Р–представленні ... 18

Контрольні запитання та завдання ... 19

ЛЕКЦІЯ № 3 (12). ПРЕДСТАВЛЕННЯ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ. КВАНТОВА МЕХАНІКА У ЕНЕРГЕТИЧНОМУ ПРЕДСТАВЛЕННІ ... 19

1. Побудова ортонормованого та повного базису в енергетичному представленні ... 20
2. Запис компонентів вектора та векторів в енергетичному представленні ... 21
3. Матричні елементи операторів в енергетичному представленні ... 21
4. Оператор Гамільтона в енергетичному представленні (явний вид) ... 22
5. Запис середнього значення спостережуваної в деякому стані в енергетичному представленні та обчислення імовірності значень спостережуваної в енергетичному представленні ... 22
6. Представлення матричних елементів операторів та векторів при переході одного базису в інший ... 24

Контрольні запитання та завдання ... 24

ЛЕКЦІЯ № 4 (13). НАБЛИЖЕНІ МЕТОДИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ. МЕТОД ЗБУРЕНЬ ... 25

1. Стаціонарна теорія збурень для невироджених рівнів ... 25
2. Теорія збурень за наявності двох близьких рівнів ... 28
3. Стаціонарна теорія збурень для вироджених рівнів ... 32

Контрольні запитання та завдання ... 34

ЛЕКЦІЯ № 5 (14). НАБЛИЖЕНІ МЕТОДИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ. МЕТОД КВАЗІКЛАСИЧНОГО НАБЛИЖЕННЯ 34
1. Одномірне рівняння Шредінгера та метод Вентцеля-Крамерса-Бриллюена (ВКБ) 34
2. Застосування методу ВКБ до розв'язування конкретної задачі квантової механіки 38
Контрольні запитання та завдання 39

ЛЕКЦІЯ № 6 (15). РУХ МІКРООБ'ЄКТА В ЦЕНТРАЛЬНО-СИМЕТРИЧНОМУ ПОЛІ 40
1. Рух мікрооб'єкта в центральному силовому полі 40
2. Оператор квадрата імпульсу мікрооб'єкта в сферичній системі координат 43
3. Розв'язок задачі про рух мікрооб'єкта в центральному силовому полі 45
4. Співвідношення між магнітним та орбітальним квантовими числами 48
5. Встановлення вигляду однорідних функцій різного степеня відповідності 49
Контрольні запитання та завдання 51

ЛЕКЦІЇ № 7 (16) – 8 (17). КВАНТОВОМЕХАНІЧНИЙ ОПИС АТОМА ВОДНЮ ТА ВОДНЕПОДІБНИХ АТОМІВ 52
1. Спектр дозволених значень енергії воднеподібних атомів 53
2. Виродження енергетичних рівнів атома Водню. Кратність виродження 57
3. Схема енергетичних рівнів в атомах Водню та можливі квантові переходи між рівнями 59
4. Нормування хвильової функції атома Водню 60
5. Обчислення густини імовірності положення електрона в атомі Водню 63
6. Обчислення середнього значення потенціальної енергії електрона в атомі Водню 64
7. Доведення неможливості існування електрона в стабільному стані в ядрах воднеподібних атомів 65
Контрольні запитання та завдання 66

ЛЕКЦІЯ № 9 (18). ЗАДАЧА КЕПЛЕРА ДЛЯ ВОДНЕПОДІБНОГО АТОМА 67
1. Радіальна та кульові складові розв'язку рівняння Шредінгера 67
2. Дослідження поведінки ефективного потенціалу 71
3. Отримання розв'язку радіального рівняння 71
Контрольні запитання та завдання 78

РОЗДІЛ ІІ. ТЕМИ, ЯКІ ВИНОСЯТЬСЯ НА САМОСТІЙНЕ ОПРАЦЮВАННЯ 79

§ 1. ТЕОРІЯ ПОЛЯ В КРИВОЛІНІЙНИХ КООРДИНАТАХ 79
1.1. Загальні зауваження 79
1.2. Криволінійні координати в тривимірному афінному просторі. Коефіцієнти Ляме 81
1.3. Швидкість та прискорення матеріальної точки в криволінійній системі координат (КСК) 85
1.4. Градієнт функції в КСК 88
1.5. Дивергенція векторного поля в КСК 88
1.6. Оператор Лапласа в КСК 90
1.7. Ротор в КСК 91

§ 2. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ У «КЕТ» ТА «БРА» НОТАЦІЇ 92
2.1. Позначення Дірака 92
2.2. Нормування «кет» та «бра» просторів 94
2.3. Розклад вектора за базисом в «кет» та «бра» просторах 95
2.4. Оператори у «кет»-просторі 96
2.5. Оператори у «бра»-просторі 97
2.6. Умова самоспряженості (ермітованості) операторів 98
2.7. Властивість одиничного оператора 101
2.8. Представлення лінійних ермітових операторів матрицями 102
2.9. Представлення нульового і одиничного оператора в «кет»- та «бра»-просторах 103
2.10. Властивості матриць лінійних операторів 105
2.11. Представлення ЛЕО у власному базисі «кет»-простору 107
2.12. Представлення ЛЕО у власному базисі «бра»-простору 110
2.13. Загальна аксіоматична база «кінематики» квантової механіки 114
2.14. Деякі частинні наслідки розглянутих аксіом 117
2.15. Аксіома 6 квантової механіки 119
2.16. Аксіома 7 квантової механіки 120

§ 3. КАРТИНИ (КАРТИ) КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ 121
3.1. Шредінгерівська картина (карта) квантової механіки 121
3.2. Гейзенбергівська картина (карта) квантової механіки 122
3.3. Дираківська картина (карта) квантової механіки 122

§ 4. КВАНТОВА МЕХАНІКА У F-ПРЕДСТАВЛЕННІ 123
4.1. Що таке квантова механіка в F – представленні? 123
4.2. Ортонормований базис по F – представленню в «кет»-гільбертовому просторі 123
4.3. Представлення векторів по «кет» - базису гільбертового простору оператора 124
4.4. Матричні елементи лінійних ермітових операторів в F–представленні 125
4.5. F–представлення для операторного рівняння на власні функції та власні значення 125
4.6. F–представлення середнього значення спостережуваної 127
4.7. Обчислення ймовірностей значень спостережуваної в F – представленні 128

§ 5. ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ ГРУП СИМЕТРІЙ 129
5.1. Симетрія і групи симетрії 129
5.2. Загальні відомості про групи 131
5.3. Точкові групи 131
5.4. Зображення груп 132
5.5. Незвідні зображення точкових груп 137
5.6. Застосування теорії груп в квантовій механіці 143

§ 6. ДЕЯКІ КЛАСИ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИХ РІВНЯНЬ В СФЕРИЧНІЙ СИСТЕМІ КООРДИНАТ 150
6.1. Рівняння Лапласа в сферичних координатах 150
6.2. Рівняння Лежандра в сферичних координатах 153
6.3. Поліноми Лежандра 155
6.4. Сферичні та кульові функції 158

§ 7. ПЕРЕТВОРЕННЯ ФУР'Є ТА ГАРМОНІЧНИЙ АНАЛІЗ 159

§ 8. ВЕКТОРНІ ПРОСТОРИ 165
8.1. Визначення й найпростіші властивості 165
8.2. Лінійні комбінації, лінійна залежність і лінійна незалежність 165
8.3. Координати вектора 168
8.4. Заміна базису і перетворення координат 169

ЛІТЕРАТУРА 172

ВСТУП

Сучасність характеризується стрімким зростанням обсягу знань про мікросвіт і квантова механіка відіграє в цьому визначальну роль. Завдячуючи квантовій механіці ми розуміємо сутність явищ молекулярної, атомної, ядерної та суб'ядерної фізики.

За дев'яносто років свого розвитку квантова механіка перетворилась в фундаментальну фізичну теорію з глибоко розробленим математичним апаратом. Вона встановлює спосіб опису і закони руху мікрочастинок та їх систем, а також зв'язки між величинами, які характеризують частинки і системи, з безпосередньо вимірюваними в експерименті фізичними величинами.

Квантова механіка, як розділ квантової фізики, традиційно вважається важкою для сприйняття студентами у наслідок складного математичного апарату. У таких умовах доцільним є використання числових методів комп'ютерного моделювання, які полегшують сприйняття складного теоретичного матеріалу та формують необхідні сучасному фахівцю інформативні компетентності. Чисельне моделювання є невід'ємною складовою сучасної фундаментальної й прикладної науки та за важливістю воно наближується до традиційних експериментальних та теоретичних методів.

Дослідження навчальної літератури показує, що у переважній більшості сучасних підручників та навчальних посібників з квантової механіки значна увага приділяється виключно аналітичним методам розв'язку квантовомеханічних задач. Такі методи дозволяють, якщо це можливо, знайти загальний розв'язок квантовомеханічної задачі.

Разом з тим, в області практичного застосування квантової механіки здебільшого шукають частинні розв'язки та широко застосовують числові методи, що викликано значною складністю вирішуваних задач. В наш час фізики-теоретики досліджують складні мезоскопічні системи та сильнокорелюючі структури, такі як наноструктури (квантові ями, квантові точки), високотемпературну надпровідність, бозе – газ атомарних лужних металів в магнітооптичних пастках, різноманітні спінові системи, які характеризуються сильною взаємодією і відсутністю відповідного аналітичного опису.

Проведення експериментальних досліджень таких систем є не доцільним у зв'язку із значними матеріально-технічними затратами та високою складністю. В таких умовах визначальним є числове моделювання таких об'єктів, яке дозволяє отримати якісні і кількісні характеристики складних фізичних систем, передбачити нові ефекти, що недосяжно в межах аналітичного підходу у зв'язку з відсутністю параметрів розкладу.

Водночас, прості числові методи за певних умов є на диво ефективними "в руках" підготовленого студента. В цілому, спеціальні методи квантової механіки у їх застосуванні до задач програмного курсу освітньо-кваліфікаційної характеристики напрямів підготовки «Прикладна фізика» та «Фізика (середня освіта)» спеціалізації «технологічна освіта» фізичних та фізико-математичних факультетів університетів є об'єктом квантової хімії.

Квантова хімія – напрямок хімії, що розглядає будову і властивості хімічних сполук, реакційну здатність, кінетику і механізм хімічних реакцій на основі квантової механіки. Предметом квантової хімії є: квантова теорія будови молекул, квантова теорія хімічних зв'язків та міжмолекулярних взаємодій, квантова теорія хімічних реакцій і реакційної здібності.

Квантова хімія знаходиться на стику хімії і квантової фізики (квантової механіки). Вона займається розглядом хімічних і фізичних властивостей речовин на атомарному рівні (моделях електронно-ядерної взаємодії, наданих з точки зору квантової механіки). Внаслідок того, що складність досліджуваних об'єктів не дозволяє знаходити явні рішення рівнянь, що описують процеси в хімічних системах, застосовують наближені методи розрахунку.

Основним завданням квантової хімії є рішення рівняння Шредінгера і його релятивістського варіанту (рівняння Дірака) для атомів і молекул. Рівняння Шредінгера вирішується аналітично, з огляду на наступні обмеження: жорсткий ротатор, гармонійний осцилятор, одноелектронних система. Але реальні багатоатомні системи містять велику кількість взаємодіючих електронів і для таких систем не існує аналітичного рішення рівняння, і, по всій видимості, воно не буде знайдено і надалі. З цієї причини в квантової хімії доводиться будувати різні наближені, звичайно чисельні або напівчисленні рішення. Через швидке зростання складності пошуку рішень із зростанням складності системи і вимог до точності розрахунку, можливості квантовохімічні розрахунків сильно обмежуються поточним розвитком обчислювальної техніки, хоча, що спостерігаються в останні два десятиліття революційні зрушення у розвитку комп'ютерної техніки, що призвели до її помітного здешевлення, помітно стимулюють розвиток прикладної квантової хімії.

Отримана при вирішенні рівняння хвильова функція є математичною абстракцією. Має певний фізичний сенс лише квадрат її значення, який на думку Е. Шредінгера, характеризує ймовірність розподілу (щільність) негативно зарядженого електронного хмари. Розвиненню саме цих, вказаних вище ідей і присвячена друга частина нашого Конспекту лекцій з квантової механіки.

РОЗДІЛ І
ПРЕДСТАВЛЕННЯ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

ЛЕКЦІЯ 1 (10)

ПРЕДСТАВЛЕННЯ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ. КВАНТОВА МЕХАНІКА В КООРДИНАТНОМУ ПРЕДСТАВЛЕННІ

План лекції

1. *Побудова ортогонального базису в координатному представленні для «кет»-гільбертового простору*
2. *Представлення одиничного вектора (повнота базису $\left|G^{\infty}\right\rangle$)*
3. *Запис компонентів вектора та самого вектора в $\left|G^{\infty}\right\rangle$ у координатному представленні*
4. *Матричне представлення оператора в координатній формі*
5. *Матричні елементи оператора координати у власному представленні*
6. *Матричний елемент оператора імпульсу в координатному представленні*
7. *Середнє значення динамічної змінної та імовірність значень динамічної змінної в координатному представленні*

1. Побудова ортогонального базису в координатному представленні для «кет»-гільбертового простору

Нехай маємо оператор $\hat{x}$ який відповідає координаті x ($\hat{x} \leftrightarrow x$)

$$\hat{x}\left|x\right\rangle = x \,\square\, \left|x\right\rangle, \tag{1}$$

де прямокутником позначене символьне множення (у випадку звичайних просторових координат символьне множення є звичайним множенням); $\left\{\left|x\right\rangle\right\}$ – базис в $\left|G^{\infty}\right\rangle$.

Введемо норму x за звичайними правилами

$$\left\|\left|x\right\rangle\right\| = \sqrt{\left\langle x \| x \right\rangle}\,. \tag{2}$$

$$\left\{\left|\tilde{x}\right\rangle\right\} = \left\{\frac{\left|x\right\rangle}{\left\|\left|x\right\rangle\right\|}\right\}. \tag{3}$$

(3) – визначає ортонормований базис в «кет»-гільбертовому просторі

$$\forall\ \alpha,\beta:\ \langle\tilde{x}|_{\alpha}|\tilde{x}\rangle_{\alpha}=\delta(x_{\alpha}-x_{\beta}). \tag{4}$$

Надалі будемо використовувати формули для випадку неперервного спектра оператора x .

2. Представлення одиничного вектора (повнота базису $|G^{\infty}\rangle$)

Будемо вимагати, щоб виконувалась рівність

$$\hat{I}=\oint_{x}|\tilde{x}\rangle\langle\tilde{x}|dx. \tag{5}$$

Тоді базис, який задовольняє одночасно (5) і (3) буде повністю ортонормований в $|G^{\infty}\rangle$.

3. Запис компонентів вектора та самого вектора в $|G^{\infty}\rangle$ в координатному представленні

Згідно з (1) для компонентів довільного вектора в заданому базисі маємо

$$\psi_{x_{\alpha}}=\langle\tilde{x}_{\alpha}\|\psi\rangle. \tag{6}$$

$\{\psi_{x_{\alpha}}\}$ називається хвильовою функцією за координатним представленням.

Отже

$$|\psi\rangle=\oint_{x_{\alpha}}|\tilde{x}_{\alpha}\rangle\langle\tilde{x}_{\alpha}\|\psi\rangle dx_{\alpha}=\oint_{x}|\tilde{x}\rangle\langle\tilde{x}\|\psi\rangle dx. \tag{7}$$

З (6) видно, що $\psi_{x_{\alpha}}=\psi_{x}$.

4. Матричне представлення оператора в координатній формі

Нехай є оператор, що співставляється динамічній змінній Q: $\hat{Q}\leftrightarrow Q$.

І нехай цей оператор діє на хвильову функцію. Тоді

$$\hat{Q}|\psi\rangle=|\varphi\rangle.$$

Використовуючи розклад (7), маємо

$$\langle \tilde{x}|_\alpha \hat{Q}|\psi\rangle = \langle \tilde{x}|_\alpha \hat{Q}\hat{I}|\psi\rangle = \langle \tilde{x}|_\alpha \left| \oint_{x_\beta} \hat{Q}|\tilde{x}\rangle_\beta \langle \tilde{x}|_\beta|\psi\rangle dx_\beta \right| = \oint_{x_\beta} \langle \tilde{x}|_\alpha \hat{Q}|\tilde{x}\rangle_\beta \langle \tilde{x}|_\beta|\psi\rangle dx_\beta =$$

$$= \oint_{x_\beta} (Q)_{x_\alpha x_\beta} \psi_{x_\beta} dx_\beta = \langle \tilde{x}|_\alpha|\psi\rangle = \varphi_{x_\alpha};$$

$$\varphi_{x_\alpha} = \oint_{x_\beta} (Q)_{x_\alpha x_\beta} \psi_{x_\beta} dx_\beta . \tag{8}$$

Отримали матричне представлення оператора динамічної змінної Q в координатній формі.

5. Матричні елементи оператора координати у власному представленні

З (7) та (4) маємо:

$$\phi(x_\alpha) = \int_{x_\beta} (x)_{x_\alpha x_\beta} \psi_{x_\beta} dx_\beta = \int_{x_\beta} x_\beta \cdot \delta(x_\alpha - x_\beta)\psi(x_\beta) dx_\beta =$$

$$= \int_{x_\beta} \delta(x_\beta - x_\alpha) \cdot (x_\beta \cdot \psi(x_\beta)) dx_\beta = x_\alpha \cdot \psi(x_\alpha).$$

Так як функція ψ є власною функцією оператора K, то

$$\phi(x_\alpha) = x_\alpha \cdot \psi(x_\alpha).$$
$$(x)_{x_\alpha x_\beta} = x_\beta \cdot \delta(x_\alpha - x_\beta).$$
$$\hat{x} = x \cdot .$$

6. Матричний елемент оператора імпульсу в координатному представленні

Згідно з однією з аксіом квантової механіки

$$\hat{x}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{x}_i = (i\hbar) \cdot \delta_{ij} \hat{I} . \tag{9}$$

Тому

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x} = (i\hbar) \cdot \hat{I} . \tag{10}$$

Виходячи з (10)

$$\langle \tilde{x}|_\alpha (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})|\tilde{x}\rangle_\beta = \langle \tilde{x}|_\alpha \hat{x}\hat{p}_x|\tilde{x}\rangle_\beta - \langle \tilde{x}|_\alpha \hat{p}_x\hat{x}|\tilde{x}\rangle_\beta =$$

$$=\langle\tilde{x}|_\alpha \cdot x_\alpha \cdot \hat{p}_x|\tilde{x}\rangle_\beta - \langle\tilde{x}|_\alpha \hat{p}_x \cdot x_\beta \cdot |\tilde{x}\rangle_\beta = x_\alpha \cdot \langle\tilde{x}|_\alpha \hat{p}_x|\tilde{x}\rangle_\beta - x_\beta \cdot \langle\tilde{x}|_\alpha \hat{p}_x|\tilde{x}\rangle_\beta =$$

$$=\left(x_\alpha - x_\beta\right)\cdot \langle\tilde{x}|_\alpha \hat{p}_x|\tilde{x}\rangle_\beta = \langle\tilde{x}|_\alpha \cdot (i\hbar)\cdot |\tilde{x}\rangle_\beta = (i\hbar)\cdot \langle\tilde{x}|_\alpha|\tilde{x}\rangle_\beta =$$

$$=(i\hbar)\cdot \langle\tilde{x}_\alpha\|\tilde{x}_\beta\rangle = (i\hbar)\cdot \delta\left(x_\alpha - x_\beta\right);$$

$$\left(x_\alpha - x_\beta\right)\cdot \langle\tilde{x}|_\alpha \hat{p}_x|\tilde{x}\rangle_\beta = (i\hbar)\cdot \delta\left(x_\alpha - x_\beta\right);$$

$$\delta\left(x_\alpha - x_\beta\right) = -\frac{i}{\hbar}\left(x_\alpha - x_\beta\right)\cdot \left(p_x\right)_{x_\alpha x_\beta}.$$

$$\left(p_x\right)_{x_\alpha x_\beta} = -(i\hbar)\delta'\left(x_\alpha - x_\beta\right). \tag{11}$$

Легко переконатися в тому, що (11) можна представити в наступному вигляді

$$\left(p_x\right)_{x_\alpha x_\beta} = -(i\hbar)\cdot \delta\left(x_\alpha - x_\beta\right)\frac{d}{dx_\beta}. \tag{12}$$

Дійсно, нехай оператор x діє на хвильову функцію. Тоді з (8) та (11) маємо:

$$\varphi\left(x_\alpha\right) = \int_{x_\beta}\left(p_x\right)_{x_\alpha x_\beta}\psi\left(x_\beta\right)dx_\beta =$$

$$=\int_{x_\beta}(-i\hbar)\cdot \delta'\left(x_\alpha - x_\beta\right)\psi\left(x_\beta\right)dx_\beta = (-i\hbar)\cdot \frac{d}{dx_\alpha}\psi\left(x_\alpha\right). \tag{*}$$

З (8; 12):

$$\varphi\left(x_\alpha\right) = \int_{x_\beta}(-i\hbar)\cdot \delta\left(x_\alpha - x_\beta\right)\cdot \frac{d}{dx_\beta}\psi\left(x_\beta\right)dx_\beta \overset{(7)}{\underset{(4)}{=}} (-i\hbar)\cdot \frac{d}{dx_\alpha}\psi\left(x_\alpha\right). \tag{*}$$

$$\left(p_x\right)_{x_\alpha x_\beta} = \delta\left(x_\alpha - x_\beta\right)(-i\hbar)\cdot \frac{d}{dx_\beta}.$$

Звідси слідує

$$\hat{p} = -i\hbar\cdot \frac{d}{dx_\beta}. \tag{13}$$

Отримали вираз для оператора імпульсу.

7. Середнє значення динамічної змінної та імовірність значень динамічної змінної в координатному представленні

Згідно з однією з аксіом квантової механіки оператори динамічних змінних можуть бути представлені через оператори координат та імпульсу.

Отримаємо вираз для обчислення середнього значення динамічної змінної в деякому стані та імовірності того, що в деякому стані динамічна змінна приблизно задане значення.

Так як

$$\langle Q\rangle_{|\psi\rangle}=\langle\psi|\hat{Q}|\psi\rangle=\int\limits_{f_i}\int\limits_{f_j}(Q)_{f_i f_j}\,\psi^*_{f_i}\psi_{f_j}\,df_i df_j\,, \tag{14}$$

а в нашому випадку $x_\alpha=f_i$, $x_\beta=f_j$, тому (14) перепишемо у вигляді

$$\begin{aligned}\langle x\rangle_{|\psi\rangle}&=\langle\psi|\hat{Q}|\psi\rangle=\int\limits_{x_\alpha}\int\limits_{x_\beta}(x)_{x_\alpha x_\beta}\,\psi^*(x_\alpha)\psi(x_\beta)\,dx_\alpha dx_\beta=\\&=\int\limits_{x_\alpha}\int\limits_{x_\beta}x_\beta\cdot\delta(x_\alpha-x_\beta)\cdot\psi^*(x_\alpha)\psi(x_\beta)\,dx_\alpha dx_\beta=\\&=\int\limits_{x_\alpha}x_\alpha\psi^*(x_\alpha)\psi(x_\alpha)\,dx_\alpha=\int\limits_{x_\alpha}x_\alpha\cdot\left(\psi(x_\alpha)\right)^2dx_\alpha\,.\end{aligned} \tag{15}$$

Для довільного оператора будемо мати

$$\begin{aligned}\langle Q\rangle_{|\psi\rangle}&=\int\limits_{x_\alpha}\int\limits_{x_\beta}(Q)_{x_\alpha x_\beta}\,\psi^*(x_\alpha)(x_\beta)\cdot dx_\alpha dx_\beta=\\&=\int\limits_{x_\alpha}\int\limits_{x_\beta}\delta(x_\alpha-x_\beta)\hat{Q}\cdot\psi^*(x_\beta)\cdot dx_\alpha dx_\beta=\\&=\int\psi^*(x_\alpha)\cdot\hat{Q}\psi(x_\alpha)\,dx_\alpha\,.\end{aligned} \tag{16}$$

Для реального простору (16) прийме вигляд

$$\langle Q\rangle_{|\psi\rangle}=\int\psi^*(x)\hat{Q}\psi(x)\,dx. \tag{17}$$

Контрольні запитання та завдання

1. Як будується ортогональноий базис в координатному представленні для «кет»-гільбертового простору?
2. Як побудувати ортогональноий базис в координатному представленні для «бра»-гільбертового простору?
3. Подати представлення одиничного вектора.

4. Подати представлення компонентів вектора та самого вектора в базисі $\left|G^{\infty}\right\rangle$ у координатному представленні.
5. Записати матричне представлення оператора в координатній формі.
6. Записати матричні елементи оператора координати у власному представленні.
7. Представити матричний елемент оператора імпульсу в координатному представленні.
8. Записати виразі для середнього значення динамічної змінної та імовірність значень динамічної змінної в координатному представленні.

ЛЕКЦІЯ 2(11)

ПРЕДСТАВЛЕННЯ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ. КВАНТОВА МЕХАНІКА В ІМПУЛЬСНОМУ ПРЕДСТАВЛЕННІ

План лекції

1. *Побудова ортонормованого базису з власних векторів оператора імпульсу*
2. *Координати вектора та його запис в $\left|G^{\infty}\right\rangle$ за Р-представленням*
3. *Матриця оператора динамічної змінної в Р представленні*
4. *Оператор імпульсу у власному представленні*
5. *Оператор координати в Р-представленні*
6. *Обчислення середнього значення динамічної змінної в Р–представленні*

Реалізуємо схему квантової механіки в імпульсному представленні.

1. Побудова ортонормованого базису з власних векторів оператора імпульсу

Нехай маємо оператор $\hat{P}$ – оператор динамічної змінної імпульсу. Операторне рівняння на власні значення та власні функції має вигляд

$$\hat{P}\cdot\left|p\right\rangle = p\cdot\left|p\right\rangle, \tag{1}$$

де $\left\{\left|p\right\rangle\right\}$ – базис в $\left|G^{\infty}\right\rangle$.

Проведемо стандартні процедури ортонормування

$$\left\|\,\left|p\right\rangle\right\| = \sqrt{\left\langle p\right|\left|p\right\rangle}\,, \tag{2}$$

$$\left\{\left|\tilde{p}\right\rangle\right\} = \left\{\frac{\left|p\right\rangle}{\left\|\left|p\right\rangle\right\|}\right\} \tag{3}$$

Остання система векторів утворює ортонормований базис в гільбертовому просторі і цей базис є неперервним:

$$\left\langle\tilde{p}\right|_{\alpha}\left|\tilde{p}\right\rangle_{\beta} = \delta\left(p_{\alpha} - p_{\beta}\right). \tag{4}$$

Застосуємо умову

$$\hat{I} = \iiint_{p}\left|\tilde{p}\right\rangle\left\langle\tilde{p}\right| dp, \tag{5}$$

тоді система векторів (3) утворює повний ортонормований базис, отже задача побудови такого базису виконана.

2. Координати вектора та його запис в $\left|G^{\infty}\right\rangle$ за *P*-представленням

За загальними правилами для довільного вектора $\left|\varphi\right\rangle \in \left|G_{p}^{\infty}\right\rangle$:

$$\varphi_{p} = \varphi\left(p\right) = \left\langle\tilde{p}\right|\left|\varphi\right\rangle, \tag{6}$$

де $\left\{\varphi_{p}\right\}$ – хвильова функція в *P* представленні.

Тоді отримуємо

$$\left|\varphi\right\rangle = \iiint_{p}\left|\tilde{p}\right\rangle\left\langle\tilde{p}\right|\left|\varphi\right\rangle dp\,. \tag{7}$$

(7) визначає координати вектора та його запис в $\left|G^{\infty}\right\rangle$ за P представленням.

3. Матриця оператора динамічної змінної в *P*-представленні

Нехай в $\left|G_{p}^{\infty}\right\rangle$ діє оператор $\hat{Q}$ динамічної змінної, тоді

$$\hat{Q}\left|\psi\right\rangle = \left|\varphi\right\rangle. \tag{8}$$

Помножимо (8) ліворуч на довільний вектор $\left\langle\tilde{p}\right|_{\alpha}$, та використаємо умову повноти (5):

$$\langle \tilde{p}|_\alpha \hat{Q}|\psi\rangle = \langle \tilde{p}|_\alpha \hat{Q}\hat{I}|\psi\rangle = \langle \tilde{p}|_\alpha \int\limits_{p_\beta} \hat{Q}|\tilde{p}\rangle_\beta \langle \tilde{p}|_\beta |\psi\rangle dp_\beta =$$

$$= \int\limits_{p_\beta} \langle \tilde{p}|_\alpha \hat{Q}|\tilde{p}\rangle_\beta \langle \tilde{p}|_\beta |\psi\rangle dp_\beta = \int\limits_{p_\beta} (Q)_{p_\alpha p_\beta} \psi_{p_\beta} dp_\beta = \langle \tilde{p}|_\alpha |\varphi\rangle = \varphi_{p_\alpha};$$

$$\varphi(p_\alpha) = \int\limits_{p_\beta} (Q)_{p_\alpha p_\beta} \psi(p_\beta) dp_\beta . \qquad (9)$$

$$(Q)_{p_\alpha p_\beta} = \langle \tilde{p}|_\alpha \hat{Q}|\tilde{p}\rangle_\beta . \qquad (10)$$

(10) задає матрицю оператора динамічної змінної Q в P представленні.

4. Оператор імпульсу у власному представленні

Проведемо стандартні перетворення

$$(P)_{p_\alpha p_\beta} = \langle \tilde{p}|_\alpha \hat{P}|\tilde{p}\rangle_\beta \overset{(1)}{=} \langle \tilde{p}|_\alpha \cdot\, p_\beta \cdot |\tilde{p}\rangle_\beta =$$

$$= \langle \tilde{p}|_\alpha \cdot |\tilde{p}\rangle_\beta \overset{(4)}{=} \delta(p_\alpha - p_\beta) \cdot\, p_\beta ;$$

$$(P)_{p_\alpha p_\beta} = p_\beta \cdot\, \delta(p_\alpha - p_\beta). \qquad (11)$$

Після підстановки (11) → (10), (9) маємо

$$\varphi(p_\alpha) = \int\limits_{p_\beta} p_\beta \cdot\, \delta(p_\alpha - p_\beta)\psi(p_\beta) dp_\beta =$$

$$= \int\limits_{p_\beta} \delta(p_\alpha - p_\beta)\left(\psi(p_\beta) \cdot\, p_\beta\right) dp_\beta = \psi(p_\alpha) \cdot\, p_\alpha = \varphi(p_\alpha). \qquad (12)$$

З (12) лекції 8 відомо, що

$$\left. \begin{array}{l} \hat{p}|\psi\rangle = |\varphi\rangle \\ \psi(p_\alpha) \cdot\, p_\alpha = \varphi(p_\alpha) \end{array} \right| \Rightarrow \hat{p} = p\, \cdot\, . \qquad (13)$$

Отримали вираз для оператора імпульсу у власному представленні.

5. Оператор координати в *P*-представленні

Вже знаємо, що

$$\hat{x} = x \cdot \; ; \; \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}.$$

Використаємо для цього аксіому 5 квантової механіки

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = (i\hbar) \cdot \hat{I} \cdot \delta(x - p_x); \tag{14}$$

помножимо (14) ліворуч на $\langle \tilde{p}|_\alpha$, а праворуч на $|\tilde{p}\rangle_\beta$

$$\begin{gathered}\langle \tilde{p}|_\alpha (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})|\tilde{p}\rangle_\beta = \langle \tilde{p}|_\alpha \hat{x}\hat{p}_x|\tilde{p}\rangle_\beta - \langle \tilde{p}|_\alpha \hat{p}_x\hat{x}|\tilde{p}\rangle_\beta = \\ = \langle \tilde{p}|_\alpha \hat{x} \cdot p_\beta \cdot |\tilde{p}\rangle_\beta - \langle \tilde{p}|_\alpha \cdot p_\alpha \hat{x}|\tilde{p}\rangle_\beta = \\ = p_\beta \cdot \langle \tilde{p}|_\alpha \hat{x}|\tilde{p}\rangle_\beta - p_\alpha \cdot \langle \tilde{p}|_\alpha \hat{x}|\tilde{p}\rangle_\beta = \\ = (p_\beta - p_\alpha)\langle \tilde{p}|_\alpha \hat{x}|\tilde{p}\rangle_\beta = (p_\beta - p_\alpha)(x)_{p_\alpha p_\beta} = \\ = \langle \tilde{p}|_\alpha \cdot (i\hbar) \cdot \hat{I}|\tilde{p}\rangle_\beta = (i\hbar) \cdot \langle \tilde{p}|_\alpha \cdot \hat{I}|\tilde{p}\rangle_\beta \overset{(4)}{=} \\ = i\hbar \cdot \delta(p_\alpha - p_\beta);\end{gathered}$$

$$(p_\beta - p_\alpha)(x)_{p_\alpha p_\beta} = i\hbar \cdot \delta(p_\alpha - p_\beta). \tag{15}$$

Виконаємо підстановку (15) → (9):

$$\begin{gathered}\varphi(p_\alpha) = \int_{p_\beta} (x)_{p_\alpha p_\beta} \psi(p_\beta) dp_\beta = \int_{p_\beta} i\hbar \cdot \delta(p_\alpha - p_\beta)\psi(p_\beta) dp_\beta = \\ = i\hbar \cdot \int_{p_\beta} \delta(p_\alpha - p_\beta)\psi(p_\beta) dp_\beta = i\hbar \cdot \psi(p_\alpha);\end{gathered}$$

$$p_\beta = i\hbar \cdot \psi(p_\alpha). \tag{16}$$

Використовуючи властивість функції Дірака, маємо

$$(x)_{p_\alpha p_\beta} = (i\hbar) \cdot \delta'(p_\alpha - p_\beta) = (i\hbar) \cdot \delta(p_\alpha - p_\beta)\frac{d}{dp_\beta}. \tag{17}$$

Використовуючи (17) і (9) отримуємо

$$\varphi\left(p_\alpha\right) = i\hbar \square \iint\limits_{p_\beta} \delta\left(p_\alpha \square\ p_\beta\right)\frac{d}{dp_\beta}\psi\left(p_\beta\right)dp_\beta =$$

$$= i\hbar \square\ \frac{d}{dp_\beta}\psi\left(p_\alpha\right) = i\hbar \square\ \frac{d}{dp}\psi\left(p\right) = \varphi\left(p\right) \Rightarrow$$

$$\hat{x} = \left(i\hbar\right)\square\ \frac{d}{dp_x}. \tag{18}$$

Згідно з однією з аксіом квантової механіки всі інші оператори динамічних змінних можуть бути представлені через знайдені нами в (13) , (14) оператори імпульсу та координати в імпульсному представленні.

Приклад

Знайти вигляд оператора моменту імпульсу L в імпульсному представленні. Маємо

$$\hat{L} = \left[\vec{r}, \vec{p}\right]_p = \left[\left(i\hbar\right)\square\ \frac{d}{d\vec{p}}, p\square\ \right] = \left(i\hbar\right)\square\ \left[\frac{d}{dp}, p\square\ \right];$$

$$\hat{L} = i\hbar\square\ \left[\frac{d}{d\vec{p}}, p*\right]_p. \tag{19}$$

6. Обчислення середнього значення динамічної змінної в *P*-представленні

За схемою, яку ми розгортали вище, маємо

$$\left\langle Q\right\rangle_{|\psi\rangle} = \left\langle \psi\middle|\hat{Q}\middle|\psi\right\rangle = \iint\limits_{p_\alpha}\iint\limits_{p_\beta}\left(Q\right)_{p_\alpha p_\beta}\psi^*\left(p_\alpha\right)\left(p_\beta\right)dp_\alpha dp_\beta. \tag{20}$$

За загальним правилом, яке випливає з (13) та (18), а також з аксіоми 7 квантової механіки можна стверджувати, що

$$\left(Q\right)_{p_\alpha p_\beta} = \delta\left(p_\alpha - p_\beta\right)\hat{Q}.$$

$$\left(L\right)_{p_\alpha p_\beta} = \delta\left(p_\alpha - p_\beta\right)\hat{L} = \delta\left(p_\alpha - p_\beta\right)\left(i\hbar\square\ \right)\left[\frac{d}{d\vec{p}}, p*\right]. \tag{*}$$

Підстановка (*) → (20) дає:

$$\langle Q\rangle_{|\psi\rangle} = \int\limits_{p_\alpha}\int\limits_{p_\beta}\delta\left(p_\alpha - p_\beta\right)\hat{Q}\psi^*\left(p_\alpha\right)\psi\left(p_\beta\right)dp_\alpha dp_\beta =$$

$$= \int\limits_{p_\alpha}\hat{Q}\psi^*\left(p_\alpha\right)\psi\left(p_\alpha\right)dp_\alpha = \int\limits_{p_\alpha}\psi^*\left(p_\alpha\right)\hat{Q}\psi\left(p_\alpha\right)dp_\alpha\,. \qquad (21)$$

$$\omega_{|\psi\rangle}\left(q\right) = \int\limits_{p} q^*\left(p\right)\psi\left(p\right)dp\,. \qquad (22)$$

Отримали аналітичний вираз для обчислення середнього значення динамічної змінної в Р-представленні.

Контрольні запитання та завдання

1. Побудувати ортонормований базис з власних векторів оператора імпульсу.
2. Податити координати вектора в імпульсному представленні.
3. Записати матрицю оператора динамічної змінної в Р–представленні.
4. Вивести вираз для подання оператора імпульсу у власному представленні.
5. Подати вираз для оператора координати в Р–представленні.
6. Записати схему для обчислення середнього значення динамічної змінної в Р–представленні.

ЛЕКЦІЯ № 3 (12)

ПРЕДСТАВЛЕННЯ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ. КВАНТОВА МЕХАНІКА У ЕНЕРГЕТИЧНОМУ ПРЕДСТАВЛЕННІ

План лекції

1. *Побудова ортонормованого та повного базису в енергетичному представленні*
2. *Запис компонентів вектора та векторів в енергетичному представленні*
3. *Матричні елементи операторів в енергетичному представленні*
4. *Оператор Гамільтона в енергетичному представленні (явний вид)*
5. *Запис середнього значення спостережуваної в деякому стані в енергетичному представленні та обчислення імовірності значень спостережуваної в енергетичному представленні*
6. *Представлення матричних елементів операторів та векторів при переході одного базису в інший*

1. Побудова ортонормованого та повного базису в енергетичному представленні

Нехай в кет-гільбертовому просторі діє оператор енергії $\hat{E}$ – оператор Гамільтона.

$$\hat{E} \equiv \hat{H},$$

тоді оператор рівняння на власні функції та власні значення для цього оператора прийме вигляд

$$\hat{H}\left|h\right\rangle \equiv h \otimes \left|h\right\rangle.$$

Система кет-векторів утворює базис в кет-гільбертовому просторі

$$\left\{\left|h\right\rangle\right\} \text{ – базис в } \left|G_E^{\infty}\right\rangle.$$

Проведемо нормування векторів.

$$\left\|\left|h\right\rangle\right\| = \sqrt{\left\langle h \| h\right\rangle}. \tag{1}$$

Утворимо систему векторів

$$\left\{\left|\widetilde{h}\right\rangle\right\} = \left\{\frac{\left|h\right\rangle}{\left\|\left|h\right\rangle\right\|}\right\}. \tag{2}$$

Сформували ортонормований базис в цьому просторі. В подальшому будемо припускати, що виродження відсутнє, а спектр оператора енергії є дискретним, як це найчастіше і буває у квантовій механіці. Тоді умовою повноти базису буде наступнаумова

$$I = \sum_{n} \left|\widetilde{h}\right\rangle\left\langle\widetilde{h}\right|. \tag{3}$$

Таким чином, нами побудований ортонормований повний базис в-кет гільбертовому просторі

$$\left\langle\widetilde{h}\right|_{\alpha}\left|\widetilde{h}\right\rangle_{\beta} = \delta_{\alpha\beta}. \tag{4}$$

2. Запис компонентів вектора та векторів в енергетичному представленні

За загальними правилами довільний вектор φ який належить гільбертовому простору можна розписати через вектори базису

$$\forall \left|\varphi\right\rangle \in \left|G_E^{\infty}\right\rangle,$$

$$\left|\varphi\right\rangle = \sum_n \varphi_n \left|\tilde{h}\right\rangle. \tag{5}$$

Для компонентів вектора φ маємо

$$\varphi_n = \left\langle\tilde{h}\right|\left|\varphi\right\rangle. \tag{6}$$

Внаслідок підстановки (6) → (5) виходить

$$\left|\varphi\right\rangle \sum_h \left|\tilde{h}\right\rangle\left\langle\tilde{h}\right|\left|\varphi\right\rangle \quad . \tag{7}$$

Маємо подання компонентів вектора та векторів в енергетичному представленні.

3. Матричні елементи операторів в енергетичному представленні

Нехай в гільбертовому просторі діє оператор динамічної змінної Q, тоді для довільного вектора

$$\forall \left|\varphi\right\rangle \in \left|G_E^{\infty}\right\rangle,$$

$$\hat{Q}\left|\varphi\right\rangle = \left|\chi\right\rangle. \tag{8}$$

Помножимо праву та ліву частину зліва на довільний кет-базисний вектор та використаємо умову (3) повноти базису, тоді отримаємо

$$\left\langle\tilde{h}\right|_{\alpha}\hat{Q}\left|\varphi\right\rangle = \left\langle\tilde{h}\right|_{\alpha}\sum_{h_\beta}\hat{Q}\left|\tilde{h}\right\rangle_{\beta}\left\langle\tilde{h}\right|_{\beta}\left|\varphi\right\rangle = \sum_{h_\beta}\left\langle\tilde{h}\right|_{\alpha}\hat{Q}\left|\tilde{h}\right\rangle_{\beta}\left\langle\tilde{h}\right|_{\beta}\left|\varphi\right\rangle = \sum_{h_\beta}(Q)_{h_\alpha h_\beta}\varphi_{h_\beta} = \left\langle\tilde{h}_\alpha\right|\left|\chi\right\rangle =$$

$$= \chi_{h_\alpha} = \sum_{h_\beta}(Q)_{h_\alpha h_\beta}\varphi_{h_\beta}\ . \tag{9}$$

Отримали вираз, який дозволяє записувати координати вектора в енергетичному представленні, крім того (9) дає «рецепт» для обчислення матричних елементів довільного оператора в енергетичному представленні.

Отже

$$(Q)_{h_\alpha h_\beta} = \left\langle \widetilde{h} \right|_\alpha \hat{Q} \left| \widetilde{h} \right\rangle_\beta . \tag{10}$$

Отримаємо вираз для оператора Гамільтона в енергетичному представленні.

$$(H)_{h_\alpha h_\beta} = \left\langle \widetilde{h} \right|_\alpha \hat{H} \left| \widetilde{h} \right\rangle_\beta = \left\langle \widetilde{h} \right|_\alpha \otimes h_\beta \otimes \left| \widetilde{h} \right\rangle_\beta = h_\beta \otimes \left\langle \widetilde{h} \right|_\alpha \left| \widetilde{h} \right\rangle_\beta = h_\beta \otimes \delta_{\alpha\beta};$$

$$(H)_{h_\alpha h_\beta} = h_\beta \otimes \delta_{\alpha\beta} . \tag{11}$$

Матричний оператор у власному енергетичному представленні є діагональною матрицею на головній діагоналі, якої знаходяться власні значення оператора Гамільтона.

4. Оператор Гамільтона в енергетичному представленні (явний вид)

Нехай оператор Гамільтона діє на хвильову функцію мікросистеми і в результаті цієї дії отриманий деякий вектор f

$$\hat{H}\left|\psi\right\rangle = \left| f \right\rangle . \tag{12}$$

Але тоді, виходячи з (9), (11), (12) можна записати

$$f_{h_\alpha} = \sum_{h_\alpha} h_\beta \Theta \delta_{\alpha\beta} \psi_{h\beta} = h_\alpha \Theta \psi_{h\alpha};$$

$$\hat{H} = h_\alpha \Theta \left(\hat{H} = h \cdot \equiv E \cdot \right). \tag{13}$$

Отримали вираз для оператора Гамільтона в енергетичному представленні.

5. Запис середнього значення динамічної змінної в деякому стані в енергетичному представленні та обчислення імовірності значень динамічної змінної в енергетичному представленні

Використаємо загальне правило знаходження середніх значень динамічної змінної у квантовій механіці, повноту (3) базису $\left| G_E^\infty \right\rangle$, а також вираз (7). В результаті отримаємо:

$$\langle Q\rangle_{|\psi\rangle}=\langle\psi|\hat{Q}|\psi\rangle=\langle\psi|\hat{Q}\hat{I}|\psi\rangle=\sum_{h_\alpha}\sum_{h_\beta}\langle\psi\|\tilde{h}_\alpha\rangle\langle\tilde{h}|_\alpha\Theta\hat{Q}|\tilde{h}\rangle_\beta\langle\tilde{h}|_\beta|\tilde{h}_\beta\rangle\langle\tilde{h}|_\beta|\psi\rangle=$$
$$=\sum_{h_\alpha}\sum_{h_\beta}(Q)_{h_\alpha h_\beta}\Theta\psi^*_{h_\alpha}\Theta\psi^*_{h_\beta}\langle Q\rangle_{|\psi\rangle}=\sum_{h_\alpha}\sum_{h_\beta}\psi^*_{h_\alpha}\Theta(Q)_{h_\alpha h_\beta}\Theta\psi^*_{h_\beta}. \quad (14)$$

У власному представленні вираз (14) спрощується і приймає наступний вигляд:

$$\langle H\rangle_{|h\rangle}\overset{(11)}{=}\sum_{h_\alpha}\sum_{h_\beta}\psi^*_{h_\alpha}\Theta h_\beta\Theta\delta_{\alpha\beta}\Theta\psi^*_{h_\beta}=\sum_{h_\alpha}\psi^*_{h_\alpha}\Theta h_\alpha\Theta\psi^*_{h_\alpha}=\sum_{h}|\psi_n|^2\Theta h. \quad (15)$$

Зокрема, якщо хвильова функція стану системи співпадає з однією з власних значень оператора Гамільтона вираз (15) можна ще спростити. Дійсно

$$\langle H\rangle_{|h\rangle}=h\Theta\sum_{h}|\psi_n|^2=h\Theta 1=h. \quad (16)$$

В цьому випадку для середнього значення динамічної змінної отримуємо:

$$\omega_{|\psi\rangle}(q)=|\langle q\|\psi\rangle|^2. \quad (17)$$

Тому

$$\omega_{|\psi\rangle}(q)=\sum_{h_\alpha}\sum_{h_\beta}(Q)_{h_\alpha h_\beta}q^*_{h_\chi}. \quad (18)$$

Зокрема у власному представленні вираз (18) спрощується і приймає наступний вигляд

$$\omega_{|\psi\rangle}(h)=\sum_{h_\alpha}\sum_{h_\beta}(H)_{h_\alpha h_\beta}q^*_{h_\chi}=\sum_{h_\alpha}\sum_{h_\beta}h_\beta\Theta\delta_{\alpha\beta}\Theta h^*_\beta=\sum_{h_\alpha}\sum_{h_\beta}h_\beta\Theta i\Theta\delta_{\alpha\beta}=\sum_{h_\alpha}\sum_{h_\beta}h_\beta\Theta\delta_{\alpha\beta}=\sum_{h_\alpha}h_\alpha;$$

отже

$$\omega_{|\psi\rangle}(h)=\sum_{h_\alpha}h_\alpha. \quad (19)$$

Якщо в (19) стан ψ є її власним станом, то тоді

$$\omega_{|h\rangle}(h)=\sum_{h_\alpha}h=h. \quad (20)$$

Отримали імовірность події для якої енергія приймає конкретне значення.

6. Представлення матричних елементів операторів та векторів при переході з одного базису в інший

Знаємо, що оператор координати має в координатному представленні вигляд $x\cdot$ а оператор імпульсу в цьому ж представленні має вигляд

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

відповідно в імпульсному представленні для цих же операторів:

$$\hat{x} = i\hbar\frac{d}{dp},\ \hat{p} = p\Theta .$$

Бажано було б отримати формули, які б дозволяли відразу переходити від вигляду векторів та операторів в одному представленні до інших представлень. Наприклад потрібно здійснити перехід в $F \to G$ для оператора координати·

З

$$\forall\ \left|\varphi\right\rangle \in \left|G_F^\infty\right\rangle$$

виходить

$$\varphi_f \overset{(6)}{=} \left\langle \tilde{f} \middle\| \varphi \right\rangle \overset{(3)}{=} \left\langle \tilde{f} \middle| \hat{I} \middle| \varphi \right\rangle = \left\langle \tilde{f} \middle| \sum_g \middle| \tilde{g} \right\rangle \left\langle \tilde{g} \middle\| \varphi \right\rangle = \sum_g \left\langle \tilde{f} \middle\| \tilde{g} \right\rangle \left\langle \tilde{g} \middle\| \varphi \right\rangle = \sum_g g_f^* \varphi_g . \qquad (21)$$

У випадку неперервного спектра маємо:

$$\varphi_f = \int_{f_g} g_f^* \varphi_g dg . \qquad (22)$$

Контрольні запитання та завдання

1. Побудувати ортонормований та повний базиси в енергетичному представленні.
2. Записати компонени вектора та векторів в енергетичному представленні.
3. Подати матричні елементи операторів в енергетичному представленні.
4. Записати оператор Гамільтона в енергетичному представленні (явний вид).

5. Вивести вираз для обчислення середнього значення спостережуваної в деякому стані в енергетичному представленні.
6. Вивести вираз для обчислення імовірності значень спостережуваної в енергетичному представленні.
7. Подати представлення матричних елементів операторів та векторів при переході від одного базису в інший.

ЛЕКЦІЯ № 4 (13)

НАБЛИЖЕНІ МЕТОДИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ. МЕТОД ЗБУРЕНЬ

План лекції

1. *Стаціонарна теорія збурень для невироджених рівнів*
2. *Теорія збурень за наявності двох близьких рівнів*
3. *Стаціонарна теорія збурень для вироджених рівнів*

1. Стаціонарна теорія збурень для невироджених рівнів

У квантовій механіці для розв’язування тієї чи іншої задачі потрібно вміти розв’язувати рівняння Шредінгера. Проте рівняння Шредінгера у більшості випадків точно не розв’язується, у зв’язку з чим застосовуються методи наближеного розв’язку, найвідомішим з яких є стаціонарна теорія збурень. Розглянемо елементи цієї теорії детальніше.

Запишемо рівняння Шредінгера

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{1}$$

і подамо гамільтоніан у формі

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$
$$\hat{V} << \hat{H}_0.$$

де $\hat{V}$ – оператор збурення, $\hat{H}_0$ – гамільтоніан незбуреної системи для якого

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}. \tag{2}$$

хвильова функція $\psi_n^{(0)}$ та енергія $E_n^{(0)}$ є відповідно власною функцією та власним значенням.

Завдання полягає у знаходженні рівняння енергії E_n і хвильової функції ψ_n у разі дії збурення. Для цього випадку

$$\left(\hat{H}_0 + \hat{V}\right)\psi_k = E_k \psi_k . \tag{3}$$

Розвинемо хвильову функцію в ряд за власними хвильовими функціями незбуреного стану

$$\psi_k = \sum_n c_n \psi_n^{(0)} . \tag{*}$$

Виконаємо підстановку (*) $\to$ (3). Тоді

$$\left(\hat{H}_0 + \hat{V}\right)\sum_n c_n \psi_n^{(0)} = E_k \sum_n c_n \psi_n^{(0)} . \tag{4}$$

Останнє рівняння помножимо зліва на $\psi_m^{(0)}*$ та проінтегруємо за координатами:

$$\sum_n c_n \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}_0 \psi_n^{(0)} d\tau + \sum_n c_n \int \psi_m^{(0)*} \hat{V}_0 \psi_n^{(0)} d\tau = E_k \sum_n c_n \int \psi_m^{(0)*} \psi_n^{(0)} d\tau ;$$

$$\left[\begin{array}{l} \hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}; \\ \int \psi_m^{(0)*} \hat{V} \psi_n^{(0)} d\tau = V_{mn}; \\ \int \psi_m^{(0)*} \psi_n^{(0)} d\tau = \delta_{mn}. \end{array}\right| \Rightarrow \left(E_k - E_m^0\right) c_m = \sum_n V_{mn} c_n . \tag{5}$$

Очевидно, що (5) – рівняння Шредінгера в енергетичному зображенні, а рівняння (3) і (5) еквівалентні.

Наближено розв’яжемо рівняння (5). Для цього E_k, c_n, c_m – запишемо у вигляді швидкозбіжних рядів за умови, що $\hat{V} << \hat{H}_0$

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \ldots ; \quad E_k^{(1)} << E_k^{(0)};$$

$$c_n = c_n^{(0)} + c_n^{(1)} + c_n^{(2)} + \ldots ; \qquad E_k^{(2)} << E_k^{(1)};$$

$$c_m = c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \ldots ; \qquad c_n^{(1)} << c_n^{(0)},\ c_n^{(2)} << c_n^{(1)};$$

Доданки з верхнім індексом 0 називаються величинами нульового порядку малості, з індексом 1 – першого порядку малості, з 2 – другого порядку малості.

Підставимо останні ряди у рівняння (5). Маємо

$$\left(E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \ldots + E_m^{(0)}\right)\left(c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \ldots\right) = \sum_n V_{mn}\left(c_n^{(0)} + c_n^{(1)} + c_n^{(2)} + \ldots\right), \quad (6)$$

$$\left(\hat{V} = 0\right), \ \psi_k = \psi_k^{(0)}, \ c_n = c_n^{(0)},$$

$$\psi_k^{(0)} = \sum_n c_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \qquad c_n^{(0)} = \delta_{nk},$$

$$\psi_k^{(0)} = \sum_n \delta_{nk} \psi_n^{(0)} = \psi_k^{(0)},$$

$$c_n^{(0)} = \delta_{nk}, \ c_m^{(0)} = \delta_{mk}.$$

Рівняння (6) набуває вигляду

$$\left(E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \ldots - E_m^{(0)}\right)\left(\delta_{mk}^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \ldots\right) = \sum_n V_{mn}\left(\delta_{nk}^{(0)} + c_n^{(1)} + c_n^{(2)} + \ldots\right) \quad (**),$$

$$\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right)\delta_{mk} = 0.$$

k – умовно фіксований індекс, *m* – змінний (німий). Якщо

$$m = k, \text{ то } \delta_{mk} = 1,$$

то

$$E_k^{(0)} - E_m^{(0)} = 0,$$

а якщо $m \neq k$, то

$$E_k^{(0)} - E_m^{(0)} \neq 0 \ \ \delta_{mk} = 0.$$

Доданок першого порядку малості є ліворуч і праворуч в рівнянні (**). Прирівнявши їх отримаємо:

$$\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right)c_m^{(1)} + E_k^{(1)}\delta_{mk} = \sum_n V_{mn}\delta_{nk} = V_{mk}.$$

При $m = k$

$$E_k^{(1)} = V_{kk} = \int \psi_k^{(0)*} \hat{V} \psi_k^{(0)} d\tau.$$

При $m \neq k$

$$c_m^{(1)} = \frac{V_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Для доданку другого порядку малості маємо рівняння

$$\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right)c_m^{(2)} + E_k^{(1)}c_m^{(2)} + E_k^{(2)}\delta_{mk} = \sum_n V_{mn}c_n^{(1)}.$$

$m = k$

$$E_k^{(2)} = \sum_n V_{kn}c_n^{(1)}, \quad c_k^{(1)} = 0,$$

$$\sum\nolimits_k^{(2)} = \sum_{n\neq k}\frac{V_{kn}\hat{V}_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_{n\neq k}\frac{\left|V_{kn}\right|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}.$$

При обчисленні квадратичної функції, можна обчислити лише першим наближенням теорії збурень, тобто

$$\psi_k = \sum_n\left(\delta_{nk} + c_n^{(1)}\right)\psi_n^{(0)} = \psi_k^{(0)} + \sum_{n\neq k}\frac{V_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}\psi_n^{(0)},$$

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} = E_k^{(0)} + V_{kk} + \sum_{n\neq k}\frac{\left|V_{kn}\right|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}},$$

$$c_n^{(1)} \ll 1, \quad \left|V_{nk}\right| \ll \left|E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right|. \qquad (***)$$

Ця умова означає, що матричний елемент оператора збурення має бути значно меншим від різниці енергії сусідніх рівнів. Крім того, умова (***) свідчить, що теорія збурень незастосовна до вироджених рівнів.

2. Теорія збурень за наявності двох близьких рівнів

Розглянута вище теорія збурень за наявності близьких рівнів незастосовна. Але коли число таких рівнів невелике, теорія після деякої модифікації стає застосовною і в цьому випадку. Суть модіфікації можна зрозуміти на найпростіших прикладах коли в енергетичному спектрі маємо два близькі рівні $E_1^{(0)}$, $E_2^{(0)}$, а відповідні хвильові функції станів з такими значеннями енергії $\psi_1^{(0)}$ та $\psi_2^{(0)}$.

При дії збурення $\hat{V}$ хвильові функції ψ_1 і ψ_2 у першому наближенні запишемо у вигляді:

$$\psi_1=\psi_1^{(0)}+\sum_{m\neq 1}\frac{V_{m1}}{E_1^{(0)}-E_m^{(0)}}\psi_m^{(0)}=\psi_1^{(0)}+\frac{V_{21}}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}}\psi_2^{(0)}+\sum_{m\neq 1,2}\frac{V_{m1}}{E_1^{(0)}-E_m^{(0)}}\psi_m^{(0)}\,; \quad (7)$$

$$\psi_2=\psi_2^{(0)}+\sum_{m\neq 2}\frac{V_{m2}}{E_2^{0}-E_m^{(0)}}\psi_m^{(0)}=\psi_2^{(0)}+\frac{V_{12}}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}\psi_1^{(0)}+\sum_{m\neq 1,2}\frac{V_{m2}}{E_2^{(0)}-E_m^{(0)}}\psi_m^{(0)}\,. \quad (8)$$

Оскільки $E_1^{(0)}\approx E_2^{(0)}$,

то

$$c_1^{(1)}=\frac{V_{12}}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}},$$

$$c_2^{(1)}=\frac{V_{21}}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}}$$

не задовольняють умову $c_n^{(1)} << 1$.

Знайдемо ψ_1 і ψ_2 для рівнів енергії E_1 і E_2. Для цього запишемо рівняння Шредінгера

$$\hat{H}\psi=E\psi\,,$$

маючи на увазі, що

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}\,, \quad (9)$$

а хвильову функцію (для власних значень E_1 і E_2) шукатимемо у вигляді

$$\psi = a_1\psi_1^{(0)} + a_2\psi_2^{(0)}\,, \quad (10)$$

де a_1, a_2 – деякі сталі коефіцієнти.

Проведемо підстановку (10) $\rightarrow$ (9):

$$a_1\hat{H}\psi_1^{(0)}+a_2\hat{H}\psi_2^{(0)}=a_1E\psi_1^{(0)}+a_2E\psi_2^{(0)}\,. \quad (11)$$

Помножимо це рівняння зліва на $\psi_1^{(0)*}$ та проінтегруємо за координатами, враховуючи ортонормованість хвильових функцій $\psi_1^{(0)}$ і $\psi_2^{(0)}$. Отримуємо рівняння у матричній формі

$$H_{11}a_1 + H_{12}a_2 = Ea_1. \tag{12}$$

$$H_{11} = \int \psi_1^{(0)*} \hat{H} \psi_1^{(0)} d\tau = E_1^{(0)} + V_{11}; \tag{13}$$

$$H_{12} = \int \psi_1^{(0)*} \hat{H} \psi_2^{(0)} d\tau = V_{12}. \tag{14}$$

Помножимо рівняння (11) зліва на $\psi_2^{(0)*}$ і проінтегруємо за координатами та знайдемо ще одне матричне рівняння

$$H_{21}a_1 + H_{22}a_2 = Ea_2. \tag{15}$$

$$H_{21} = \int \psi_2^{(0)*} \hat{H} \psi_1^{(0)} d\tau = V_{21} = V_{12}^*; \tag{16}$$

$$H_{22} = \int \psi_2^{(0)*} \hat{H} \psi_2^{(0)} d\tau = E_2^{(0)} + V_{22}. \tag{17}$$

Рівняння (12) і (15) утворюють систему двох лінійних однорідних алгебраїчних рівнянь.

$$(H_{11} - E)a_1 + H_{12}a_2 = 0; \; H_{21}a_1 + (H_{22} - E)a_2 = 0. \tag{*}$$

Якщо виконується умова

$$\Delta E = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = (H_{11} - E)(H_{22} - E) - |H_{12}|^2 = 0.$$

то рівняння (*) має відмінні від нуля розв’язки

$$E_{12} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4(H_{12})^2}. \tag{**}$$

Щоб знайти хвильові функції ψ_1 і ψ_2, які відповідають рівнянням енергії E_1 і E_2 запишемо (10) у вигляді

$$\psi = a_2\left(\frac{a_1}{a_2}\psi_1^{(0)} + \psi_2^{(0)}\right) \tag{***}$$

Використовуючи (*) виходить

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{H_{12}}{E - H_{11}}. \tag{18}$$

Після підстановки (18) $\to$ (**) знаходимо

$$\mathrm{tg}\,\beta = \frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}},$$

$$\left(\frac{a_1}{a_2}\right)_1 = \mathrm{ctg}\frac{\beta}{2}; \quad \left(\frac{a_1}{a_2}\right)_2 = -\mathrm{tg}\frac{\beta}{2}.$$

Якщо підставити в (***) відношення $\left(\frac{a_1}{a_2}\right)_1$, то знайдемо одну з шуканих хвильових функцій у вигляді

$$\psi_1 = \frac{a_2}{\sin\frac{\beta}{2}}\left(\psi_1^{(0)}\cos\frac{\beta}{2} + \psi_2^{(0)}\sin\frac{\beta}{2}\right) = c\left(\psi_1^{(0)}\cos\frac{\beta}{2} + \psi_2^{(0)}\sin\frac{\beta}{2}\right),$$

де

$$c = \frac{a_2}{\sin\frac{\beta}{2}}.$$

Запишемо умову нормування хвильової функції

$$\int|\psi_1|^2 d\tau = |c|^2 \int\left|\psi_1^{(0)}\cos\frac{\beta}{2} + \psi_2^{(0)}\sin\frac{\beta}{2}\right|^2 d\tau = |c|^2 = 1,$$

звідси

$$c = e^{i\alpha},$$

де α – довільна стала дійсна вебличина.
Якщо $\alpha = 0$, то $c = 1$.

Отже

$$\psi_1 = \psi_1^{(0)}\cos\frac{\beta}{2} + \psi_2^{(0)}\sin\frac{\beta}{2}. \tag{19}$$

Підставимо в вираз (***) значення $\left(\frac{a_1}{a_2}\right)_2$ і знайдемо ψ_2:

$$\psi_2 = -\psi_1^{(0)} \sin\frac{\beta}{2} + \psi_2^{(0)} \cos\frac{\beta}{2}. \tag{20}$$

Поправки до значень енергій E_1 і E_2 та хвильових функцій ψ_1 і ψ_2 у першому наближенні становлять

$$E_1^{(1)} = E_2^{(1)} = 0,$$

$$\psi_1^{(1)} = \sum_{m=3}^{\infty} \frac{V_{m1}}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}, \ \psi_2^{(1)} = \sum_{m=3}^{\infty} \frac{V_{m1}}{E_2^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}.$$

3. Стаціонарна теорія збурень для вироджених рівнів

Розглянемо тепер випадок, коли за відсутністю збурень рівнянь $E_k^{(0)}$ є f-кратно виродженими, тобто йому відповідають f різних хвильових функцій $\psi_{k1}^{(0)}$, $\psi_{k2}^{(0)}$, …, $\psi_{kf}^{(0)}$. Потрібно знайти енергію E_k і хвильову функцію ψ_k збуреної системи, тобто знайти розв'язки рівняння

$$\hat{H}\psi_k = E_k \psi_k,$$

у припущенні наближень

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \ \hat{V} << \hat{H}_0.$$

Будемо хвильову функцію ψ_k збуреної системи подавати у розвиненні виду

$$\psi_k = \sum_{i=1}^{f} a_i \psi_{ki}^{(0)}.$$

Підставивши останні рівняння в початкове, помноживши результат зліва на $\psi_{kj}^{(0)*}$ та про інтегрувавши за координатами, маємо

$$\sum_{i=1}^{f} a_i \int \psi_{kj}^{(0)*} \hat{H} \psi_{ki}^{(0)} d\tau = E_k \sum_{i=1}^{f} a_i \int \psi_{kj}^{(0)*} \psi_{ki}^{(0)} d\tau.$$

Інтеграл у лівій частині є матричним елементом H_{ji}, а інтеграл у правій частині дорівнює δ_{ji}, тому останню рівність можна записати, як

$$\sum_{i=1}^{f}\left(H_{ji}-E_k\delta_{ij}\right)a_i=0. \qquad (****)$$

Індекс $j\in\overline{1,f}$, тому (****) є системою з f лінійних алгебраїчних рівнянь виду

$$\begin{aligned}
&(H_{11}-E_k)a_1+H_{12}a_2+\ldots+H_{1f}a_f=0;\\
&H_{21}a_1+(H_{22}-E_k)a_2+\ldots+H_{2f}a_f=0;\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots..\\
&H_{f1}a_1+H_{f2}a_2+\ldots+(H_{ff}-E_k)a_f=0.
\end{aligned}$$

Умовою існування розв’язку цієї системи рівнянь є рівність нулю її визначника.

Прирівнявши визначник до нуля і розв’язавши це рівняння, знайдемо f коренів: E_{k1}, E_{k2}, …, E_{kf}. Це означає, ***що під дією збурень рівень*** $E_k^{(0)}$ ***розщеплюється на f підрівнів.*** Це явище називається ***зняттям виродження***.

Підставивши корінь E_{k1} у систему

$$\begin{aligned}
&(H_{11}-E_{k1})a_1^{(1)}+H_{12}a_2^{(1)}+\ldots+H_{1f}a_f^{(1)}{}_f=0;\\
&H_{21}a_1^{(1)}+(H_{22}-E_{k1})a_2^{(1)}+\ldots+H_{2f}a_f^{(1)}=0;\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&H_{f1}a_1^{(1)}+H_{f2}a_2^{(1)}+\ldots+(H_{ff}-E_{k1})a_f^{(1)}=0
\end{aligned}$$

знаходимо $a_i^{(1)}$ і хвильову функцію ψ_{k1}, яка відповідає енергії підрівнів E_{k1}:

$$\psi_{k1}=\sum_{i=1}^{f}a_i^{(1)}\psi_{ki}^{(0)},$$

для E_{k2}

$$\psi_{k2}=\sum_{i=1}^{f}a_i^{(2)}\psi_{ki}^{(0)},$$

тощо.

Контрольні запитання та завдання

1. У чому полягає завдання знаходження рівняння енергії E_n і хвильової функції ψ_n у разі дії збурення?
2. Отримати рівняння Шредінгера в енергетичному зображенні.
3. Як отримати наближений розв'язок рівняння Шредінгера в енергетичному зображенні?
4. Напишіть аналітичне розвинення стаціонарної теорії збурень для не вироджених рівнів.
5. Напишіть аналітичне розвинення стаціонарної теорії збурень за наявності двох близьких рівнів.
6. Напишіть аналітичне розвинення стаціонарної теорії збурень для вироджених рівнів.
7. Як збурення знімає виродження енергетичних рівнів?
8. Напишіть аналітичне розвинення стаціонарної теорії збурень для вироджених рівнів і покажіть, що збурення знімає виродження енергетичних рівнів.

ЛЕКЦІЯ № 5 (14)

НАБЛИЖЕНІ МЕТОДИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ. МЕТОД КВАЗІКЛАСИЧНОГО НАБЛИЖЕННЯ

План лекції

1. *Одномірне рівняння Шредінгера та метод Вентцеля-Крамерса-Бриллюена (ВКБ)*
2. *Застосування методу ВКБ до розв'язування конкретної задачі квантової механіки*

1. Одномірне рівняння Шредінгера та метод Вентцеля–Крамерса-Бриллюена (ВКБ)

Розглянемо одномірний рух мікрооб'єкта. Для опису цього руху запишемо основне рівняння нерелятивістської хвильової квантової механіки – рівняння Шредінгера в координатному представленні.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla_x^2\psi(x)+U\cdot\psi(x)=E\psi(x), \tag{1}$$

де m_0 – маса спокою мікрооб'єкта.

$$\hbar^2\cdot\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+2m_0(E-U)\psi(x)=0;$$

$$\hbar^2\psi''(x)+2m_0(E-U)\psi(x)=0. \tag{1'}$$

Будемо шукати розв’язки (1′) у вигляді

$$\psi(x)=e^{\frac{i}{\hbar}S(x)}, \tag{2}$$

де найменування функції $[S(x)]$ = Дж·с. З класичної механіки відомо, що таке ж найменування має так звана дія

$$S=\int\limits_{(\Phi)} L(q,q,t)\prod_{i=1}^{S}(q,\dot q)_S\,dt. \tag{3}$$

Таким чином, розв’язок у вигляді (2) рівняння (1′) буде по своїй суті квазікласичним розв’язком цього рівняння

$$\psi'(x)=e^{\frac{i}{\hbar}S(x)}\cdot\frac{i}{\hbar}S'(x);$$

$$\psi''(x)=e^{\frac{i}{\hbar}S(x)}\cdot\frac{i}{\hbar}S'(x)\cdot\frac{i}{\hbar}S'(x)+e^{\frac{i}{\hbar}S(x)}\cdot\frac{i}{\hbar}S''(x)=\left(-\frac{1}{\hbar^2}(S'(x))^2+\frac{i}{\hbar}S''(x)\right)e^{\frac{i}{\hbar}S(x)}.(*)$$

Виконаємо підстановку (2, *) $\rightarrow$ (1′), маємо

$$\hbar^2\left(-\frac{1}{\hbar^2}(S'(x))^2+\frac{i}{\hbar}S''(x)\right)e^{\frac{i}{\hbar}S(x)}+2m_0(E-U)e^{\frac{i}{\hbar}S(x)}=0,$$

звідси

$$-(S'(x))^2+i\hbar S''(x)+2m_0(E-U)=0. \tag{4}$$

Диференціальне рівняння (4) є навіть більш складним аніж вихідне диференціальне рівняння (1′), тому для розв’язання диференціального рівняння (4) використовується наближений метод, який називається квазікласичним наближенням, або методом Вентцеля-Крамерса-Бриллюена (ВКБ).

Розвинемо функцію $S(x)$ в ряд за малим параметром, який в нашому випадку дорівнює $\hbar$

$$S(x)=\sum_{k=0}^{\infty}\hbar^k S_k(x). \tag{5}$$

Ряд (5) дуже швидко збігається, тому обмежимось в розкладі $S(x)$ лише двома першими доданками. Тоді

$$S(x)\approx S_0(x)+\hbar S_1(x). \tag{6}$$

Знайдемо $S_0(x)$ та $S_1(x)$.

З (6):

$$\left.\begin{array}{l} S'(x)=S_0'(x)+\hbar S_1'(x) \\ S''(x)=S_0''(x)+\hbar S_1''(x) \end{array}\right] \tag{**}$$

Підстановка (**) $\to$ (4) дає:

$$-\left(S_0'(x)+\hbar S_1'(x)\right)^2+i\hbar\left(S_0''(x)+\hbar S_1''(x)\right)+2m_0(E-U)=0;$$

$$-\left(S_0'(x)\right)^2-2S_0'(x)\hbar S_1'(x)-\hbar^2\left(S'(x)\right)^2+i\hbar S_0''(x)+i\hbar^2 S_1''(x)+2m_0(E-U)=0.$$

Тому згідно з нашим наближенням, всі члени в останній рівності, які містять $\hbar^2$ відкинемо; в результаті залишаться

$$-\left(S_0'(x)\right)^2-2S_0'(x)\hbar S_1'(x)+i\hbar S_0''(x)+2m_0(E-U)=0. \tag{***}$$

З виразу (***) який тотожно дорівнює нулю при всіх x маємо:

$$\begin{cases} -\left(S_0'(x)\right)^2+2m_0(E-U)=0; \\ -2S_0'(x)S_1'(x)+iS_0''(x)=0; \end{cases} \tag{7}$$

З першої стрічки системи (7) маємо

$$S_0'(x)=\pm\sqrt{2m_0(E-U)}=\pm p(x),$$

$p(x)$ – імпульс мікрооб'єкта.
Таким чином

$$S_0(x)=\int_{x_0}^{x}\left(\pm p(x)\right)dx=\pm\int_{x_0}^{x}p(x)dx, \tag{8}$$

де x_0 – деяка координата, яку має мікрооб’єкт у фіксований момент часу.

З другої стрічки системи (7)

$$S_1'(x)=\frac{i}{2}\cdot\frac{S_0''(x)}{S_0'(x)}\overset{(8)}{=}\frac{i}{2}\cdot\frac{\pm p'(x)}{\pm p(x)}=\frac{i}{2}\cdot\frac{p'(x)}{p(x)},$$

звідси

$$S_1(x)=\int\frac{i}{2}\frac{p'(x)}{p(x)}dx=\frac{i}{2}\int\frac{d(p(x))}{p(x)}dx=\frac{i}{2}\ln p(x)+c_0\,.$$

Виходить, що

$$S_1(x)=i\ln\sqrt{p(x)}\,. \tag{9}$$

Підстановка (8, 9) $\to$ (6) призводить до рівняння

$$S(x)=\pm\int_{x_0}^{x}p(x)dx+i\hbar\ln\sqrt{p(x)}\,. \tag{10}$$

Після виконання підстановки (10) $\to$ (2), маємо:

$$\psi(x)=e^{\frac{i}{\hbar}\left(\pm\int_{x_0}^{x}p(x)dx+i\hbar\ln\sqrt{p(x)}\right)}=e^{\pm\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x}p(x)dx-\ln\sqrt{p(x)}}=e^{\pm\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x}p(x)dx}\Big/e^{\ln\sqrt{p(x)}}=\frac{1}{\sqrt{p(x)}}e^{\pm\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x}p(x)dx}\,.$$

Знаки $\pm$ входять в останнє рівняння рівноправно. З теорії диференціальних рівнянь знаємо, що в цьому випадку загальний розв’язок диференціального рівняння є лінійною комбінацією незалежних розв’язків, тому остаточно в квазікласичному наближенні, розв’язок одномірного рівняння Шредінгера має вигляд:

$$\psi(x)=\frac{A}{\sqrt{p(x)}}e^{\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x}p(x)dx}+\frac{B}{\sqrt{p(x)}}e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x}p(x)dx}\,. \tag{11}$$

2. Застосування методу ВКБ до розв'язування конкретної задачі квантової механіки

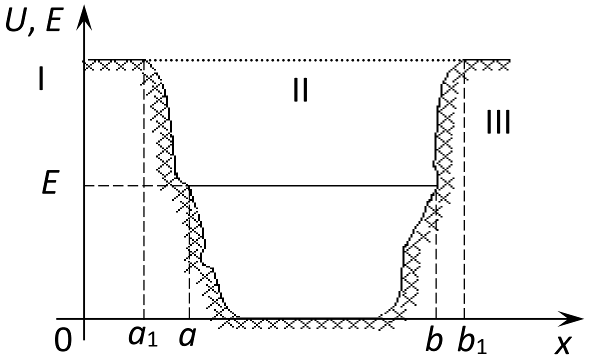

Рис. 1.

Розглянемо рух вільного мікрооб'єкта в одномірній потенціальній ямі довільної конфігурації (див. рис.1).

Отримаємо розв'язок про рух мікрооб'єкта в такій ямі застосувавши ВКБ метод.

$$a \le x \le b$$
$$E > U. \tag{12}$$

Тому $p(x) \in R$. Використаємо результат (11) та формулу Ейлера

$$e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi$$

і виберемо коефіцієнт так, щоб $A = B$, маємо

$$\psi(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}}\left(\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_0}^{x} p(x)dx\right) + i\sin\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_0}^{x} p(x)dx\right) + \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_0}^{x} p(x)dx\right) - i\sin\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_0}^{x} p(x)dx\right)\right) =$$

$$= \frac{2A}{\sqrt{p(x)}}\cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_0}^{x} p(x)dx\right) = \frac{A_0}{\sqrt{p(x)}}\sin\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_0}^{x} p(x)dx + \varphi_0\right). \tag{13}$$

З постановки задачі слідує, що $x < a$, $x > b$, $E < U$ тому $p(x) \in C$.

$$\psi_{\mathrm{I}}(x) = \frac{A}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{i}{\hbar}\int_x^a |p(x)|dx} + \frac{B}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{i}{\hbar}\int_x^a |p(x)|dx}. \tag{14}$$

$$\psi_{\mathrm{III}}(x) = \frac{A}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{i}{\hbar}\int_b^x |p(x)|dx} + \frac{B}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{i}{\hbar}\int_b^x |p(x)|dx}. \tag{15}$$

Однією з природних умов покладених на хвильову функцію є її скінченність, тому коефіцієнт B в (14) і коефіцієнт A в (15) дорівнюють нулю. З (14) та (15), маємо

$$\psi_{\mathrm{I}}(x)=\frac{A}{\sqrt{|p(x)|}}e^{-\frac{i}{\hbar}\int\limits_x^a|p(x)|dx}. \qquad (14')$$

$$\psi_{\mathrm{III}}(x)=\frac{B}{\sqrt{|p(x)|}}e^{-\frac{i}{\hbar}\int\limits_b^x|p(x)|dx}. \qquad (15')$$

Ще однією з природних умов покладених на хвильову функцію є її неперервність. Тому

$$\psi_{\mathrm{I}}(a)=\psi_{\mathrm{II}}(a),\ \psi_{\mathrm{II}}(b)=\psi_{\mathrm{III}}(b). \qquad (16)$$

Виходячи з (13), (14′), (15′), (16) маємо:

$$\sin\left(\frac{1}{\hbar}\int\limits_{x_0}^{x}p(x)dx+\frac{\pi}{4}\right)=\sin\left(\frac{1}{\hbar}\int\limits_{x_0}^{x}|p(x)|dx\right). \qquad (17)$$

$$\sin\left(\frac{1}{\hbar}\int\limits_{x_0}^{x}p(x)dx+\frac{\pi}{4}\right)=\sin\left(\frac{1}{\hbar}\int\limits_{x_0}^{x}|p(x)|dx\right). \qquad (18)$$

Коефіцієнти *A* та *B* в (14′) і (15′) при цьому знаходимо з умови нормування хвильової функції.

$$\int\limits_{(x)}|\psi(x)|^2dx=1. \qquad (19)$$

Контрольні запитання та завдання

1. Напишіть аналітичне розвинення одномірного руху мікрооб’єкта у не релятивістському випадку хвильової квантової механіки в координатному представленні.
2. Що таке «дія»? Запишіть вираз для дії.
3. В чому сутність наближеного методу Вентцеля - Крамерса - Бриллюена (ВКБ)?
4. Застосуйте ВКБ метод до аналітичного розвинення одномірного руху мікрооб’єкта у не релятивістському випадку хвильової квантової механіки в координатному представленні.
5. Напишіть аналітичне розвинення квазікласичного розв’язку одномірного рівняння Шредінгера.
6. Застосуйте ВКБ метод до аналітичного розвинення руху вільного мікрооб’єкта в одномірній потенціальній ямі довільної конфігурації.

ЛЕКЦІЯ № 6 (15)

РУХ МІКРООБ'ЄКТА В ЦЕНТРАЛЬНОСИМЕТРИЧНОМУ ПОЛІ

План лекції

1. *Рух мікрооб'єкта в центральному силовому полі*
2. *Оператор квадрата імпульсу мікрооб'єкта в сферичній системі координат*
3. *Розв'язок задачі про рух мікрооб'єкта в центральному силовому полі*
4. *Співвідношення між магнітним та орбітальним квантовими числами*
5. *Встановлення вигляду однорідних функцій різного степеня відповідності*

1. Рух мікрооб'єкта в центральному силовому полі

Виведемо формули переходу між криволінійними системами координат. Нехай маємо деяку криволінійну систему координат (КСК), яка однозначно виражається через декартову систему координат (ДСК), за допомогою функціональних співвідношень.

$$\left[\begin{array}{l} x_1 = x = x(q_1; q_2; q_3); \\ x_2 = y = y(q_1; q_2; q_3); \\ x_3 = z = z(q_1; q_2; q_3). \end{array}\right. \tag{1}$$

Якщо відповідність між ДСК та криволінійною системою координат, є однозначною, то існують формули оберненого переходу. Запишемо їх

$$\left[\begin{array}{l} q_1 = q_1(x_1; x_2; x_3); \\ q_2 = q_2(x_1; x_2; x_3); \\ q_3 = q_3(x_1; x_2; x_3). \end{array}\right. \tag{2}$$

Розглянемо конкретні випадки.

Виведемо групи формул (1) і (2) для ДСК та сферичної системи координат (рис. 1). В цьому разі

$$\left[\begin{array}{l} x_1 = r\sin\vartheta\cos\varphi; \\ x_2 = r\sin\vartheta\sin\varphi; \\ x_3 = r\cos\vartheta. \end{array}\right. \tag{1'}$$

І

$$\left[\begin{array}{l} q_1 = r \\ q_2 = \vartheta \\ q_3 = \varphi \end{array}\right].$$

Тому

$$\left[\begin{array}{l} r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}; \\ \vartheta = \arccos\dfrac{x_3}{\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}}; \\ \varphi = \operatorname{arctg}\dfrac{x_2}{x_1}. \end{array}\right. \qquad (2')$$

Часто виникає необхідність в обчисленні довжин дуг, площ, об’ємів, різного роду операторів заданих в різних криволінійних системах координат. Такого роду задачі виникають тоді, коли, система координат володіє тією ж самою ступеню симетрії, що й розглядуване тіло.

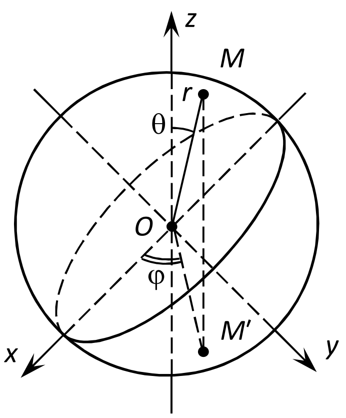

Рис. 1.

Наприклад, якщо ми розглядаємо рух частинки в полі центральних сил, яке володіє сферичною симетрією, то найбільш зручно в такому полі перейти в сферичну систему координат, яка володіє тією ж симетрією.

При такого роду переходах широко застосовується коефіцієнти Ляме. Розглянемо похідну

$$\left.\frac{\partial \vec{r}}{\partial q_\alpha}\right|_1^3 = H_\alpha \vec{e}_{q\alpha}\Big|_1^3.$$

Нехай наша система координат має ортонормований базис. Подамо через вектори базису значення радіус-вектора

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^{3} x_i \vec{e}_{xi}\,.$$

Підставимо останню рівність у попередню

$$\frac{\partial}{\partial q_\alpha}\sum_{i=1}^{3} x_i \vec{e}_{xi}\Bigg|_1^3 = H_\alpha \vec{e}_{q\alpha}\Big|_1^3;$$

або ж

$$\sum_{i=1}^{3} \vec{e}_{xi}\frac{\partial x_i}{\partial q_\alpha}\Bigg|_1^3 = H_\alpha \vec{e}_{q\alpha}\Big|_1^3.$$

Піднесемо отримане співвідношення до квадрату і врахуємо умову ортонормованості базиса

$$\left(\sum_{i=1}^{3} \vec{e}_{xi}\frac{\partial x_i}{\partial q_\alpha}\Bigg|_1^3\right)^2 = \sum_{i=}^{3}\sum_{j=1}^{3}\left(\vec{e}_{xi}^{\,2}\left(\frac{\partial x_i}{\partial q_\alpha}\right)^2 + 2\vec{e}_{xi}\vec{e}_{xj}\frac{\partial x_i}{\partial q_\alpha}\frac{\partial x_j}{\partial q_\alpha}\right)\Bigg|_1^3 = H_\alpha^2 \vec{e}_{q\alpha}^{\,2}\Big|_1^3 = H_\alpha^2\Big|_1^3.$$

Вирази виду

$$H_\alpha\Big|_1^3 = \sqrt{\sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial x_i}{\partial q_\alpha}\right)^2}\Bigg|_1^3. \tag{3}$$

називають коефіцієнтами Ляме. Зокрема з (3) для сферичної системи координат, отримуємо

$$H_r = \sqrt{(\sin\delta\cos\varphi)^2 + (\sin\vartheta\sin\varphi)^2 + \cos^2\vartheta} = 1;$$

$$H_\varphi = \sqrt{(-r\sin\vartheta\sin\varphi)^2 + (r\sin\vartheta\cos\varphi)^2 + 0^2} = r\sin\vartheta;$$

$$H_\vartheta = \sqrt{(r\cos\vartheta\cos\varphi)^2 + (r\cos\vartheta\sin\varphi)^2 + (-r\sin\vartheta)^2} = r.$$

Довжини елементарної дуги в криволінійній системі координат мають вигляд:

$$dl_\alpha\Big|_1^3 = H_\alpha dq_\alpha\Big|_1^3. \tag{4}$$

Наприклад, для сферичної системи координат:

$$dl_r = H_r dr = dr;$$

$$dl_{\varphi} = H_{\varphi} d\varphi = r \sin \vartheta d\varphi ;$$

$$dl_{\vartheta} = H_{\vartheta} d\vartheta = r d\vartheta .$$

Елементарні площі через коефіцієнти Ляме в КСК виражаються наступним чином

$$dS_{\alpha\beta}\Big|_1^3\Big|_1^3 = H_{\alpha} H_{\beta} dq_{\alpha} dq_{\beta}\Big|_1^3\Big|_1^3 . \tag{5}$$

Тому для сферичної системи координат

$$dS_{r\varphi} = H_r H_{\varphi} dr d\varphi = 1 \cdot r \sin \vartheta dr d\varphi = r \sin \vartheta dr d\varphi .$$

$$dS_{r\vartheta} = H_r H_{\vartheta} dr d\vartheta = 1 \cdot r dr d\vartheta = r dr d\vartheta .$$

$$dS_{\vartheta\varphi} = H_{\vartheta} H_{\varphi} d\vartheta d\varphi = r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi .$$

Елементарний об’єм в криволінійній системі координат має вигляд

$$dV = H_{\alpha} H_{\beta} H_{\gamma} dq_{\alpha} dq_{\beta} dq_{\gamma} = \prod_{j=1}^{3} H_j dq_j , \tag{6}$$

тому для сферичної системи координат

$$dV = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi . \tag{*}$$

2. Оператор квадрата імпульсу мікрооб’єкта в сферичній системі координат

Нехай є мікрооб’єкт, який рухається в центральному силовому полі. Тоді рух такого мікрооб’єкта володіє сферичною симетрією, отже для опису руху мікрооб’єкта зручно перейти в сферичну систему координат, яка володіє тією ж самою симетрією. Необхідно встановити вигляд оператора квадрату імпульсу мікрооб’єкта.

Для складових оператора імпульсу мікрооб’єкта

$$\begin{cases} L_x = \dfrac{\hbar}{i}\left(y\dfrac{\partial}{\partial z} - z\dfrac{\partial}{\partial y}\right); \\ L_y = \dfrac{\hbar}{i}\left(z\dfrac{\partial}{\partial x} - z\dfrac{\partial}{\partial z}\right); \\ L_z = \dfrac{\hbar}{i}\left(x\dfrac{\partial}{\partial y} - y\dfrac{\partial}{\partial x}\right). \end{cases} \tag{7}$$

Розглянемо хвильову функцію, як функцію декартових координат x, y, z.

$$\psi = \psi(x, y, z).$$

Звідси

$$d\psi = \frac{\partial\psi}{\partial x}dx + \frac{\partial\psi}{\partial y}dy + \frac{\partial\psi}{\partial z}dz. \tag{8}$$

При переході в деяку систему координат, наприклад сферичну, функція декартових координат x, y, z вже буде залежати від координат цієї системи – r, ϑ, φ.

Тому

$$\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = \frac{\partial\psi}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi}{\partial z}\cdot\frac{\partial z}{\partial\varphi} \overset{(1')}{=}$$

$$\overset{(1')}{=} \frac{\partial\psi}{\partial x}\cdot(-r\sin\vartheta\sin\varphi) + \frac{\partial\psi}{\partial y}\cdot(r\sin\vartheta\cos\varphi) + \frac{\partial\psi}{\partial z}\cdot 0 =$$

$$= \frac{\partial\psi}{\partial y}\cdot x - \frac{\partial\psi}{\partial x}\cdot y.$$

Таким чином

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} = \frac{\partial}{\partial y}\cdot x - \frac{\partial}{\partial x}\cdot y \overset{(7)}{=} \frac{i}{\hbar}\hat{L}_z,$$

звідси

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}. \tag{9}$$

Таким чином, вираз (9) дозволяє нам знайти *z*-ту проекцію оператора моменту імпульсу в сферичній системі координат.

Аналогічно обчисливши $\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}$; $\frac{\partial\psi}{\partial z}$, і виконавши прості перетворення за допомогою (1′) та (7) можна знайти вирази для $\hat{L}_x$ та $\hat{L}_y$ оператора в сферичній системі координат (самостійно).

$$\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta} = \frac{\partial\psi}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial\vartheta} + \frac{\partial\psi}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial\vartheta} + \frac{\partial\psi}{\partial z}\cdot\frac{\partial z}{\partial\vartheta} =$$

$$= \frac{\partial\psi}{\partial x}\cdot(-r\cos\vartheta\cos\varphi) + \frac{\partial\psi}{\partial y}\cdot(-r\cos\vartheta\sin\varphi) + \frac{\partial\psi}{\partial z}\cdot(r\sin\vartheta) =$$

$$= \frac{\partial\psi}{\partial x}\cdot(-z\cos\varphi) + \frac{\partial\psi}{\partial y}\cdot(-z\sin\varphi) + \frac{\partial\psi}{\partial z}\cdot(r\sin\vartheta);$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial r} = \frac{\partial\psi}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial\psi}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial r} + \frac{\partial\psi}{\partial z}\cdot\frac{\partial z}{\partial r} =$$

$$= \frac{\partial\psi}{\partial x}\cdot(\sin\vartheta\cos\varphi) + \frac{\partial\psi}{\partial y}\cdot(\sin\vartheta\sin\varphi) + \frac{\partial\psi}{\partial z}\cdot\cos\vartheta.$$

А тоді вже можна знайти оператор квадрата моменту квадрата оператора імпульсу

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \tag{10}$$

Після громіздких, але очевидних перетворень, можна отримати, що:

$$\hat{L}^2 = -i\hbar\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right). \tag{11}$$

Позначимо

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} = \hat{\Lambda}. \tag{12}$$

$\hat{\Lambda}$ – оператор Лежандра.

3. Розв’язок задачі про рух мікрооб’єкта в центральному силовому полі

Згідно з однією аксіом квантової механіки динамічна змінна може приймати лише ті значення, які є розв’язками операторного рівняння, на власні функції і власні значення того оператора, який представляє шукану динамічну змінну. Отже нам треба розв’язати операторне рівняння на власні функції та власні значення з оператором Лежандра.

Для розв’язку задачі розглянемо рівняння Лапласа, як допоміжне в досягненні нашої мети

$$\Delta U = 0 . \qquad (13)$$

Розпишемо більш детально рівняння (13)

$$\frac{\partial^2 U(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U(x,y,z)}{\partial z^2} = 0 . \qquad (13А)$$

Так, як рух відбувається в центральному силовому полі, то найбільш зручно отримати розв’язок рівняння (13А) не в ДСК, а в полярній системі координат (ПСК).

Перейдемо від виразу для потенціальної енергії в координатах x, y, z до її виразу в координатах ПСК

$$U(x,y,z) \to U^*(r,\vartheta,\varphi).$$

У всіх важливих приложеннях квантової механіки в силу принципу суперпозиції, функції які описують стан мікрооб’єктів є однорідними функціями різного степеня.Тому функція $U(x_1, x_2, \dots, x_n)$ є однорідною функцією степеня *l*, якщо виконується рівність

$$U(ax_1, ax_2, \dots, ax_n) = a^l U(x_1, x_2, \dots, x_n), \qquad (14)$$

$a \in C$.

Формули переходу від ДСК до сферичної ПСК

$$\begin{aligned} x &= r\sin\vartheta\cos\varphi; \\ y &= r\sin\vartheta\sin\varphi; \\ z &= r\cos\vartheta. \end{aligned} \qquad (15)$$

Якщо функція *U* – однорідна функція степеня *r*, то згідно з (14) і (15)

$$U^*(r,\vartheta,\varphi) = r^l \Upsilon(\vartheta,\varphi). \qquad (16)$$

Оператор Лапласа в сферичній системі координат має вигляд

$$\Delta \to \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \qquad (17)$$

Виконаємо підстановку ((16) $\rightarrow$ (17) $\rightarrow$ (13A)). Тоді

$$\frac{\partial U^*(r,\vartheta,\varphi)}{\partial r} = lr^{l-1}\mathrm{Y}(\vartheta,\varphi);$$

$$r^2\frac{\partial U^*(r,\vartheta,\varphi)}{\partial r} = lr^{l+1}\mathrm{Y}(\vartheta,\varphi);$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial U^*(r,\vartheta,\varphi)}{\partial r}\right) = l(l+1)r^l\mathrm{Y}(\vartheta,\varphi);$$

$$l(l+1)r^l\mathrm{Y}(\vartheta,\varphi) + r^l\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\mathrm{Y}(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta}\right) + r^l\frac{1}{\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2\mathrm{Y}(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi^2} = 0;$$

$$l(l+1)\mathrm{Y}(\vartheta,\varphi) + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\mathrm{Y}(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2\mathrm{Y}(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi^2} = 0. \qquad (18)$$

Операторне рівняння на власні функції і власні значення, для динамічної змінної «момент імпульсу» мікрооб’єкта має вигляд:

$$\hat{L}^2\psi(x,y,z) = \hat{L}\psi(x,y,z). \qquad (*)$$

Очевидно, що при переході від ДСК до сферичної СК (ССК)

$$\psi(x,y,z) \rightarrow \psi^*(r,\vartheta,\varphi) = r^l\mathrm{Y}(\vartheta,\varphi),$$

тоді операторне рівняння (*) прийме вигляд:

$$\hat{L}^2\mathrm{Y}(\vartheta,\varphi) = L^2\mathrm{Y}(\vartheta,\varphi). \qquad (19)$$

де

$$\hat{L}^2 = \hat{\Lambda}\hbar^2. \qquad (20)$$

а $\hat{\Lambda}$ має вигляд (12.)

Після підстановки ((12) $\rightarrow$ (20) $\rightarrow$ (19)) і порівняння з (18) легко бачити, що

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

$$L = \sqrt{\hbar^2 l(l+1)} = \hbar\sqrt{l(l+1)};$$

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}. \qquad (21)$$

Ми отримали власні значення моменту імпульсу мікрооб’єкта. Саме ці значення і є дозволеними значеннями, які може приймати момент імпульсу мікрооб’єкта, що перебуває в заданому квантовому стані.

4. Співвідношення між магнітним та орбітальним квантовими числами

В курсі квантової фізики ми отримали розв’язок задачі про дозволені значення проекції моменту імпульсу.

$$L_z = m\hbar . \tag{22}$$

m – магнітне квантове число.

Ясно, що

$$\left.\begin{array}{l} |\vec{a}| \ge a_z \\ |\vec{L}| \ge L_z \end{array}\right| \Rightarrow \hbar\sqrt{l(l+1)} \ge m\hbar ;$$

тому

$$m \le \sqrt{l(l+1)} ;$$

а отже

$$l < \sqrt{l(l+1)} < l + 1 .$$

Маємо

$$l^2 < m^2 \le l(l+1) < (l+1)^2 .$$

m може бути цілим числом. Тому

$$m < l$$

де

$$m \in (-l; -l+1; \ldots ; l-1; l) .$$

Тобто m може приймати $(2l+1)$ значення.

В курсі квантової фізики ми встановили, що азимутальне квантове число l може змінюватися в межах: $l \in [0,1,\ldots,n-1]$, де n – головне квантове число.

В спектроскопії, атомній, квантовій, ядерній фізиці та в квантовій механіці прийнято позначати стани мікросистеми спеціальними значками в залежності від значення орбітального квантового числа l (див. табл. 1)

Табл. 1.

Спектроскопічні позначення орбітальних квантових чисел

l	0	1	2	3	4	5	…
позначення стану мікросистем	s	p	d	f	g	h	…

5. Встановлення вигляду однорідних функцій різного степеня відповідності

При розв'язанні задачі пункту (3) лекції нам не знадобився явний вигляд функції U, який задовольняє рівнянню Лапласа (13) але в багатьох приложеннях квантової механіки необхідно знати явний вигляд цієї функції для різних степенем однорідності, тому необхідно було б встановити вигляд таких функцій. Для цього зручно перейти від ДСК в деяку систему координат за формулами

$$\begin{cases} \xi = x + iy; \\ \eta = x - iy; \\ z = z. \end{cases} \tag{23}$$

Виконавши підстановку (23) $\to$ (13А) ми можемо спростити останнє рівняння

$$U(x, y, z) \to U^{**}(\xi, \eta, z);$$

очевидно, що

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial \xi} + \frac{\partial U}{\partial \eta}; \tag{24}$$

$$\frac{\partial U}{\partial y} = \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{\partial U}{\partial \eta}; \tag{25}$$

$$\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{\partial U}{\partial z}. \tag{26}$$

З умови

$$\Delta U = 0$$

Слідує

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0;$$

Маємо

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial \eta}\cdot\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)\frac{\partial \xi}{\partial x} \overset{(24)}{=} \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} + \frac{\partial U}{\partial \eta}\right) =$$
$$= \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} + \frac{\partial}{\partial \xi}\cdot\frac{\partial U}{\partial \eta} = \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \eta}. \tag{27}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right) = \frac{\partial}{\partial \eta}\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)\frac{\partial \eta}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial \eta}\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{\partial U}{\partial \eta}\right)(-1) =$$
$$= -\frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2}. \tag{28}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial \eta}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial \eta}\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} + \frac{\partial U}{\partial \eta}\right) = \frac{\partial^2 U}{\partial \eta \partial \xi} + \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2}. \tag{29}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right) = \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)\frac{\partial \xi}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{\partial U}{\partial \eta}\right)\cdot 1 = \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \eta}. \tag{30}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial U}{\partial z}\right) = \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}. \tag{31}$$

Виконаємо підстановку ((27) $\to$ (31)) $\to$ (13А):

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial \eta \partial \xi} + \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0;$$

$$2\frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} + 2\frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0. \tag{32}$$

Однорідним многочленом нульового степеня буде будь-яка функція, яка є константою

$$U_0 = \text{const}. \tag{33}$$

U_1 при цьому буде лінійною функцією

$$U_1 = a_1\xi + a_2\eta + a_3 z. \quad (a_1, a_2, a_3 \in C). \tag{34}$$

Контрольні запитання та завдання

1. Запишіть загальні формули прямого переходу в криволінійних системах координат.
2. Запишіть загальні формули оберненого переходу в криволінійних системах координат.
3. Запишіть формули прямого переходу від ДСК до СфСК.
4. Запишіть загальні формули оберненого переходу від ДСК до СфСК.
5. Запишіть загальні формули прямого переходу від ДСК до ПСК.
6. Запишіть загальні формули оберненого переходу від ДСК до ПСК.
7. Запишіть загальні формули прямого переходу від ДСК до ЦСК.
8. Запишіть загальні формули оберненого переходу від ДСК до ЦСК.
9. Запишіть загальні формули прямого переходу від СфСК до ЦСК.
10. Запишіть загальні формули оберненого переходу від СфСК до ЦСК.
11. Запишіть вирази для коефіцієнти Ляме в ДСК.
12. Запишіть вирази для коефіцієнти Ляме в СфСК.
13. Запишіть вирази для коефіцієнти Ляме в ПСК.
14. Запишіть вирази для коефіцієнти Ляме в ЦСК.
15. Запишіть вирази для елементів дуг в ДСК.
16. Запишіть вирази для елементів дуг в СфСК.
17. Запишіть вирази для елементів дуг в ПСК.
18. Запишіть вирази для елементів дуг в ЦСК.
19. Запишіть вирази для елементів площ в ДСК.
20. Запишіть вирази для елементів площ в СфСК.
21. Запишіть вирази для елементів площ в ПСК.
22. Запишіть вирази для елементів площ в ЦСК.
23. Запишіть вирази для елементів об’ємів в ДСК.
24. Запишіть вирази для елементів об’ємів в СфСК.
25. Запишіть вирази для елементів об’ємів в ПСК.
26. Запишіть вирази для елементів об’ємів в ЦСК.
27. Запишіть вирази для оператора квадрата імпульсу мікрооб’єкта в ДСК.
28. Запишіть вирази для оператора квадрата імпульсу мікрооб’єкта в СфСК.
29. Запишіть вирази для оператора квадрата імпульсу мікрооб’єкта в ПСК.
30. Запишіть вирази для оператора квадрата імпульсу мікрооб’єкта в ЦСК.
31. Запишіть вирази для градієнту в ДСК.

32. Запишіть вирази для градієнту в СфСК.
33. Запишіть вирази для градієнту в ПСК.
34. Запишіть вирази для градієнту в ЦСК.
35. Запишіть вирази для оператора Гамільтона в ДСК.
36. Запишіть вирази для оператора Гамільтона в СфСК.
37. Запишіть вирази для оператора Гамільтона в ПСК.
38. Запишіть вирази для оператора Гамільтона в ЦСК.
39. Запишіть вирази для оператора Лапласа в ДСК.
40. Запишіть вирази для оператора Лапласа в СфСК.
41. Запишіть вирази для оператора Лапласа в ПСК.
42. Запишіть вирази для оператора Лапласа в ЦСК.
43. Запишіть вирази для оператора д'Аламбера в ДСК.
44. Запишіть вирази для оператора д'Аламбера в СфСК.
45. Запишіть вирази для оператора д'Аламбера в ПСК.
46. Запишіть вирази для оператора д'Аламбера в ЦСК.
47. Запишіть вирази для дивергенції в ДСК.
48. Запишіть вирази для дивергенції в СфСК.
49. Запишіть вирази для дивергенції в ПСК.
50. Запишіть вирази для дивергенції в ЦСК.
51. Запишіть вирази для ротора в ДСК.
52. Запишіть вирази для ротора в СфСК.
53. Запишіть вирази для ротора в ПСК.
54. Запишіть вирази для ротора в ЦСК.
55. Подайте аналітичне розвинення розв'язку задачі про рух мікрооб'єкта в центральному силовому полі.
56. Які значення можуть приймати власні значення моменту імпульсу мікрооб'єкта?
57. Отримати співвідношення між магнітним та орбітальним квантовими числами.
58. Встановіть вигляд однорідних функцій різного степеня відповідності.

ЛЕКЦІЇ № 7(16)-8(17)

КВАНТОВОМЕХАНІЧНИЙ ОПИС АТОМА ВОДНЮ ТА ВОДНЕПОДІБНИХ АТОМІВ

План лекції

1. *Спектр дозволених значень енергії воднеподібних атомів*
2. *Виродження енергетичних рівнів атома Водню. Кратність виродження*
3. *Схема енергетичних рівнів в атомах Водню та можливі квантові переходи між рівнями*
4. *Нормування хвильової функції атома Водню*
5. *Обчислення густини імовірності положення електрона в атомі Водню*

6. *Обчислення середнього значення потенціальної енергії електрона в атомі Водню*
7. *Доведення неможливості існування електрона в стабільному стані в ядрах воднеподібних атомів*

1. Спектр дозволених значень енергії воднеподібних атомів

Означення. Основним станом називається стан, який відповідає значенню орбітального квантового числа $l = 0$.

Так, як при значенні $l = 0$ орбітального квантового числа головне квантове число $n = 1$, то основний стан в спектрографії позначається як 1s.

Означення. Воднеподібним атомом називають атом у якого є лише один валентний електрон.

Воднеподібними є наступні атоми He^{+}, Li^{++}, B^{3+}.

Так, як у атома Водню лише 1 електрон, то на спектроскопічній мові електронна конфігурація атома Водню отримує позначення $1s^1$. Наприклад, електронна конфігурація Гелію $1s^2$, Li – $1s^2 2p^1$, B – $1s^2 2p^2$.

Нашою задачею буде знаходження значення енергії атома Водню та воднеподібних атомів в основному стані. Отже,

Задача: необхідно знайти дозволені значення енергії атома Водню та воднеподібних атомів в основному стані.

Розв'язання.

Згідно із схемою розв'язання задач квантової механіки, напишемо операторне рівняння на власні функції і власні значення з оператором енергії, значення якої нам необхідно отримати. Як вже знаємо оператором енергії є оператор Гамільтона.

Складаємо операторне рівняння на власні значення та функції з оператором Гамільтона та хвильовою функцією атома Водню:

$$\hat{H}\psi = E\psi ,$$

так як оператор Гамільтона має вигляд

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U$$

то операторне рівняння на власні значення та функції з оператором Гамільтона та хвильовою функцією атома Водню має наступний вигляд

$$U\psi - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi ,$$

або ж, переставивши доданки, маємо

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi\,;$$

$$\nabla^2\psi - \frac{2m}{\hbar^2}U\psi + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0\,.$$

Записуючи останнє рівняння через оператор Лапласа, маємо

$$\Delta\psi - \frac{2m}{\hbar^2}U\psi + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0\,,$$

звідси

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0\,. \tag{1}$$

Потенціальна енергія U є потенціальною енергією кулонівської взаємодії електронів з ядром. Так, як має місце притягання електрона ядром, то

$$U = -k_k\frac{ze^2}{r} = -k_k\frac{l^2}{r}\,. \tag{2}$$

Виконаємо підстановку (2) $\rightarrow$ (1)

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + k_k\frac{l^2}{r}\right)\psi = 0\,. \tag{1'}$$

Основний стан є сферично симетричним. Тому зручно перейти від декартової системи координат до сферичної (рис. 1).

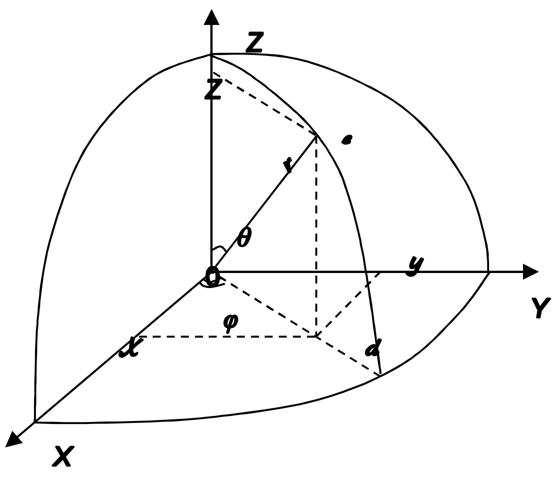

Рис. 1

В цій системі координат оператор Лапласа Δ має вигляд

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \qquad (3)$$

Тому дія оператора Лапласа на хвильову функцію атома Водню приймає наступної форми:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + k_k\frac{l^2}{r}\right)\psi = 0\,. \quad (4)$$

Так як основний стан – стан s є сферично симетричним, тому й ψ хвильова функція атома Водню теж повинна теж бути сферично симетричною, а це означає, що вона не залежить від ϑ і φ, а лише від радіус-вектора r

$$\psi = \psi(r).$$

Тому в (4) другий і третій доданки перетворюються в нуль. Маємо

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + k_k\frac{l^2}{r}\right)\psi = 0\,. \qquad (4')$$

або

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) = \frac{1}{r^2}\left(2r\frac{\partial\psi}{\partial r} + r^2\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}\right) = \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}. \qquad (5)$$

Нехай

$$\frac{2m}{\hbar^2}E = \lambda\,; \qquad (6)$$

$$\frac{k_k m l^2}{\hbar^2} = \alpha\,. \qquad (7)$$

Тоді після підстановки ((5), (6), (7)) $\to$ (4′) отримуємо

$$\frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \lambda\psi + \frac{2l}{r}\psi = 0\,. \qquad (8)$$

Так, як хвильова функція задовольняє природнім умовам, то вона має бути скінченною, тому розв’язок рівняння (8) будемо шукати у вигляді

$$\psi = Ae^{-\varepsilon r}, \qquad A \in C. \tag{9}$$

При цьому

$$\lim_{r\to 0}\psi(r) = \lim_{r\to 0} Ae^{-\varepsilon r} = A\lim_{r\to 0} e^{-\varepsilon r} = 0,$$

як і має бути для скінченнозначної функції.

Тому

$$|\psi| = \left(Ae^{-\varepsilon r}\right) < \infty,\ \forall\ r \in (-\infty;+\infty).$$

Підставимо (9) в (8)

$$\frac{d\psi}{dr} = -\varepsilon Ae^{-\varepsilon r};\ \frac{d^2\psi}{dr^2} = \varepsilon^2 Ae^{-\varepsilon r}. \tag{10}$$

Після підстановки ((9), (10)) $\rightarrow$ (8), виходить

$$\frac{2}{r}\left(-\varepsilon Ae^{-\varepsilon r}\right) + \varepsilon^2 Ae^{-\varepsilon r} + (\lambda + \frac{2l}{r})Ae^{-\varepsilon r} = 0;$$

$$-\frac{2\varepsilon}{r} + \varepsilon^2 + \lambda + \frac{2l}{r} = 0;$$

$$(\varepsilon^2 + \lambda) + \frac{2}{r}(\alpha - \varepsilon) = 0. \tag{11}$$

Вираз (11) повинен справджуватись при всіх значеннях *r*, а це можливо тільки тоді, коли коефіцієнти виразу (11) тотожно дорівнюють нулю, тобто

$$\begin{cases}\varepsilon^2 + \lambda = 0\\ \alpha - \varepsilon = 0\end{cases} \Rightarrow \begin{cases}\lambda = -\varepsilon^2\\ \alpha = \varepsilon\end{cases}. \tag{12}$$

Врахувавши (12), (6), (7) можна записати вираз для енергії атома Водню в основному стані

$$E = -\frac{me^4 k_k^2}{2\hbar^2}. \tag{13}$$

Можна показати, що для станів воднеподібних атомів, які характеризуються значенням головного квантового числа n, відповідна формула прийме вигляд

$$E_n = -\frac{mk_k^2 ze^4}{2\hbar^2 n^2}. \tag{14}$$

Знайдемо значення константи в (14) і подамо значення енергії для станів воднеподібних атомів не в джоулях, а в електронвольтах

$$E_n = -\frac{mk_k^2 ze^3}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{13{,}6z}{n^2}. \tag{15}$$

Означення. Потенціалом іонізації атома φ_i називається найменше значення енергії, яке виражене в електрон-вольтах і яке необхідне, для іонізації атома.

Тому виходячи з (15) та означення для потенціалу іонізації воднеподібного атома отримуємо

$$\varphi_i = \frac{13{,}6}{n^2} z \text{ (еВ)}. \tag{16}$$

Зокрема, для атома Водню його потенціал іонізації з основного стану $\varphi_{i_0} = 13{,}6$ еВ.

На рис. 2 зображена схема розташування енергетичних рівнів у воднеподібних атомів, яка для посилення наочності вмальована в криву потенціальної ями електрона.

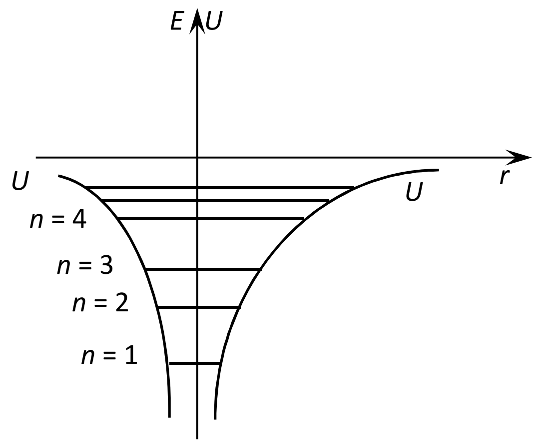

Рис. 2.

2. Виродження енергетичних рівнів атома Водню. Кратність виродження

В квантовій фізиці *виродженням називають випадок коли одному і тому ж значенню енергії системи відповідає декілька значень хвильової функції або ж в загальному випадку одному власному значенню відповідає декілька власних* *функцій*. Кількість функцій, які відповідають одному і тому ж власному значенню називають кратністю виродження власного значення.

Бачимо, що згідно з (15) власне значення E_n залежить лише від квантового числа *n*, власні значення Ψ залежить від 3-х квантових чисел *n, l* та *m*. Отже, виродження має місце. Знайдемо кратність такого виродження пригадавши (курс атомної та ядерної фізики) дозволені значення квантових чисел *l* та *m*:

$$l\text{: } 0, 1, ..., (n-1),$$

$$m\text{: } -l, (-l+1), ..., (l-1), l.$$

Тому при $n = 1$ маємо, $l = 0$, $m = 0$. Отже, рівню енергії E_1 відповідає хвильова функція $E_1 \to \psi_{100}(r, \vartheta, \varphi)$, тому основний рівень енергії атома водню не вироджений.

При $n = 2$, $\Rightarrow l \in \{0,1\} \Rightarrow m \in \{-1,0,1\}$. Отже, рівню енергії E_2 відповідає чотири різних хвильові функції:

$$E_2 \to \begin{cases} \psi_{200}(r, \vartheta, \varphi) \\ \psi_{21-1}(r, \vartheta, \varphi) \\ \psi_{210}(r, \vartheta, \varphi) \\ \psi_{211}(r, \vartheta, \varphi) \end{cases}$$

і кратність виродження першого збудженого рівня дорівнює 4.

При $n = 3$, $\Rightarrow l \in \{0,1,2\} \Rightarrow m \in \{-2,-1,0,1,2\}$. Тому другому збудженому рівні енергія буде відповідати такі хвильові функції:

$$E_3 \to \{\psi_{300}, \psi_{31-1}, \psi_{310}, \psi_{311}, \psi_{32-2}, \psi_{32-1}, \psi_{320}, \psi_{321}, \psi_{322}\}.$$

Отже, другий збуджений рівень дев'ятикратно вироджений.

Виникає припущення про те, що рівень з енергією E_k, буде k^2–кратно виродженим. Доведемо це твердження.

Нехай є рівень з енергією E_k тобто $n = k$, тоді $\Rightarrow l \in \{0,1,...k-1\} \Rightarrow m \in \{-k, (-k+1), ...(k+1), k\}$, а тому кількість всіх можливих наборів квантових чисел *n, l, m* тоді рівна

$$N = \sum_0^{n-1}(2l+1) = 2\sum_0^{n-1} l + n = 2\frac{0+(k+1)}{2}k + k = k^2 - k + k = k^2,$$

що й треба було довести.

3. Схема енергетичних рівнів в атомах Водню та можливі квантові переходи між рівнями

Під час вивчення в курсі атомної та ядерної фізики теорії Бора атома Водню, яка є напівкласичною теорією, основні положення теорії формулювали не використовуючи поняття про квантові числа. Тому дозволені значення рівнів енергії атома відповідають напівкласичним графічним уявленням про ці лінії. Тоді ж ми з'ясували, що рівні енергії в атомі Водню виявляються виродженими, тому на схемі бажано відобразити цей факт.

На рис. 3 зобразимо схему енергетичних рівнів електрона в атомі Водню і можливі квантові переходи між рівнями. Щоправда, для того, щоб не «захаращувати» малюнок ми на схемі не будемо показувати виродження за магнітним квантовим числом m і спіновим квантовим числом n_s.

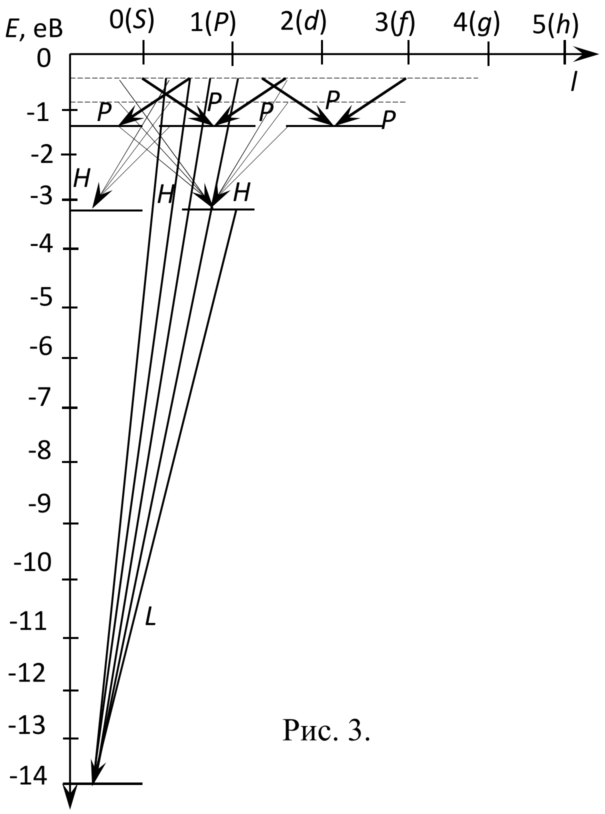

Рис. 3.

Для того, щоб на рис. 3 зобразити дозволені електронні переходи необхідно врахувати, що під час таких переходів головне квантове число може змінюватися або не змінюватися на довільну величину. В той час, орбітальне квантове число l може змінюватися на ± 1 (така зміна називається *правилом відбору* для квантового числа і встановлюється правилами квантової механіки).

Наприклад, на перший (основний, не збуджений) енергетичний рівень можливі лише переходи

$$np \to 1S, \quad n \geq 2. \qquad (17)$$

Всі вказані переходи, як ми вже знаємо утворюють в спектрі атома Водню спектральну серію Лаймана.

Користуючись правилом відбору легко бачити, що на 2-й енергетичний рівень можливі переходи

$$nS \to 3P,\, nd \to 2P, \quad n \geq 3,$$

$$np \to 2S, \qquad (18)$$

останні переходи в спектрі Водню утворюють серію Бальмера.

Легко переконатися, що переходи

$$nP \to 3S,\ nS \to 3P,\quad nd \to 3P\,,$$
$$np \to 3d\,,\quad fn \to 3d \tag{19}$$

утворюють в спектрі атома Водню спектральну серію Пашена.

Інші спектральні переходи (Бреккета, Пфундта та Гемфрі) на рис. 3 не вказані.

Нехай атом перейшов із стану, який характеризується значенням

$$n = n_1;$$
$$n = n_2\,.$$

Згідно з законом збереження енергії під час такого переходу зміна енергія атома відбувається у відповідності з формулою (15). При цьому атом або випромінює або поглинає фотони: ($n_1 \to n_2$) або ($n_1 < n_2$).

Отже маємо

$$\Delta E_{n_1 \to n_2} = \hbar\omega_{n_1 \to n_2}\,.$$

Підставимо останній вираз в (15)

$$\hbar\omega_{n_1 \to n_2} = 13{,}6z\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right).$$

Звідси

$$\omega_{n_1 \to n_2} = \frac{13{,}6z}{\hbar}\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right). \tag{20}$$

В (20) враховано, що

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}. \tag{21}$$

4. Нормування хвильової функції атома Водню

В курсі атомної та ядерної фізики ми записали, що хвильова функція, яка визначає стан енергії в атомі Водню задається квантовими числами *n, l, m* (відповідно головним, орбітальним (азимутальним) та магнітним) та спіновим квантовим числом m_s і залежить від радіус-вектора електрона r та кутів ϑ, φ

сферичної системи координат (поле в якому в атомі Водню перебуває електрон є центральносиметричним).

Використовуючи методи математичної фізики можна показати, що хвильову функція вказаного виду можна представити у вигляді добутку двох функцій: радіальної $R_{nl}(r)$ та сферичної Y яка залежить від кутів ϑ, φ сферичної системи координат:

$$\psi_{nlmm_s}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lmm_s}(\vartheta, \varphi) \tag{22}$$

Радіальна функція R є дійсною функцією, а сферична функція Y є комплексною. Умовою нормування функції (22) буде наступна:

$$\int_V \left|\psi_{nlmm_s}\right|^2 dV = 1 \Rightarrow \int_V \left|R_{nl}(r) Y_{lmm_s}(\vartheta, \varphi)\right|^2 dV = \int_V \left|R_{nl}(r)\right|^2 \left|Y_{lmm_s}(\vartheta, \varphi)\right|^2 dV$$

$$= \int_V R_{nl}^2(r) Y_{lmm_s}(\vartheta, \varphi)^2 dV = \int_{(r)} R_{nl}^2(r) r^2 dr = \int_{(\vartheta,\varphi)} \left|Y_{lmm_s}(\vartheta, \varphi)\right|^2 d\vartheta d\varphi = \int_{(r)} R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1$$

Під час перетворень підінтегральних виразів ми скористались, по-перше, тим, що у сферичній системі координат елементарний об'єм подається виразом (див. (*) лекції 6(15))

$$dV = r^2 dr d\vartheta d\varphi, \tag{23}$$

а, по-друге, тим, що сферична функція Y теж повинна задовольняти умову нормування, а отже значення другого інтегралу дорівнює 1.

Таким чином, умова нормування хвильової функції зводиться до наступної рівності

$$\int_{(r)} R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1 \tag{24}$$

Для виконання поставленої задачі, необхідно знайти нормуючий множник A хвильової функції в $\psi = Ae^{-\varepsilon r}$ $(A \in C)$ для цього необхідно виконати одну з умов покладених на хвильову функцію, а саме, необхідно, щоб виконувалась умова нормування хвильової функції

$$\int_r |\psi|^2 dV = 1. \tag{25}$$

В нашому випадку в сферичній системі координат умова нормування (25) приймає вигляд:

$$\iiint\limits_{r\,\vartheta\,\varphi} A^2 e^{-2\varepsilon r} r^2 \sin\vartheta d\vartheta d\varphi dr = 1,$$

звідси

$$A^2 \int\limits_r e^{-2\varepsilon r} r^2 dr \int\limits_\varphi d\varphi \int\limits_\vartheta \sin\vartheta d\vartheta = 1 =$$

$$= A^2 \int\limits_0^{+\infty} e^{-2\varepsilon r} r^2 dr \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\pi} \sin\vartheta d\vartheta = A^2 \varphi\Big|_0^{2\pi} \left(-\cos\vartheta\right)\Big|_0^{\pi} \int\limits_0^{+\infty} r^2 e^{-2\varepsilon r} dr =$$

$$= A^2 2\pi \cdot 2 \int\limits_0^{+\infty} r^2 e^{-2\varepsilon r} dr = 4\pi A^2 \int\limits_0^{+\infty} r^2 e^{-2\varepsilon r} dr \ . \qquad (26)$$

В теорії інтегрального числення доводиться що

$$\int\limits_0^{+\infty} r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}. \qquad (27)$$

Введемо заміну

$$\varepsilon = \frac{1}{a_1}, \qquad (28)$$

a_1 – деякий характерний розмір, фізичний зміст якого ми встановимо пізніше.

З порівняння (27) з нашим інтегралом (26) та з оглядом на введене в (28) позначення можемо записати

$$\int\limits_0^{+\infty} r^2 e^{-2\varepsilon r} dr = \frac{2!}{\left(\frac{2}{a_1}\right)^3} = \frac{2a_1^3}{8} = \frac{a_1^3}{4}. \qquad (29)$$

Виконаємо підстановку (29) $\rightarrow$ (26):

$$4\pi A^2 \cdot \frac{a_1^3}{4} = 1 \Leftrightarrow$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \qquad (30)$$

Ми знайшли нормуючий множник для нашої хвильової функції.

5. Обчислення густини імовірності положення електрона в атомі Водню

З математичної точки зору вигляд хвильової функції ми встановили, але залишився невиясненим фізичний зміст параметра a_1, який ми ввели в (28).

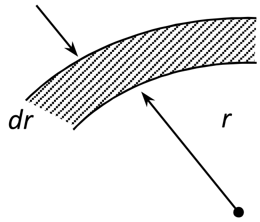

Рис. 4.

Як ми вже зазначали в стані 1*s* існує сферична симетрія руху електрона. Тому імовірність того, що електрон в стані 1*s* буде знаходитись на відстані від r до $r + dr$ від ядра (рис. 4) буде виражатись наступною рівністю

$$\omega(r) = |\psi|^2 = \frac{1}{\pi a_1^3} e^{-\frac{2}{a_1}r} r^2 \int\limits_{(\vartheta,\varphi)} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi dr =$$

$$= \frac{1}{\pi a_1^3} e^{-\frac{2r}{a_1}} r^2 dr \int\limits_{\varphi} d\varphi \int\limits_{\vartheta} \sin\vartheta d\vartheta = \frac{4\pi}{\pi a_1^3} e^{-\frac{2r}{a_1}} r^2 dr = \frac{4}{a_1^3} e^{-\frac{2r}{a_1}} r^2 dr .$$

З отриманого співвідношення слідує, що

$$\lim_{r\to 0} \frac{d\omega(r)}{dr} = \lim_{r\to\infty} \frac{d\omega(r)}{dr} = 0 . \quad (31)$$

Це означає, що

$$\exists\, r = r^* : \left(\frac{d\omega(r)}{dr} \right)_{\max} ,$$

тобто на цій відстані від ядра електрон перебуває в атомі Водню з найбільшою імовірністю. Знайдемо цю відстань виходячи з (31)

$$\xi'(r) = \frac{4}{a_1^3} \left(e^{-\frac{2r^*}{a_1}} \left(-\frac{2}{a_1} \right) r^{*2} + e^{-\frac{2r^*}{a_1}} \cdot 2r^* \right) = 0 ,$$

тому

$$\frac{8}{a_1^3} e^{-\frac{2r^*}{a_1}} r^* \left(-\frac{r^*}{a_1} + 1 \right) = 0 .$$

Врахувавши, що вираз перед дужками не дорівнює нулю, маємо

$$-\frac{r^*}{a_1} + 1 = 0 ;$$

$$r^* = a_1 . \tag{32}$$

Висновок. *Борівські орбіти електронів в атомі Водню – це такі відстані від ядра, на яких імовірність знайти електрони найбільша.*

6. Обчислення середнього значення потенціальної енергії електрона в атомі Водню

Задача. Знайти середнє значення потенціальної енергії електрона в атомі Водню.

Розв'язання.

З умови задачі слідує, що шуканою спостережуваною є потенціальна енергія.

За загальним правилом знаходження середніх значень динамічних змінних, яке прийнято в квантовій механіці (див. п. 1 лекція № 6(15))

$$\langle F \rangle = \int\limits_x \psi^* \hat{F} \psi dx . \tag{33}$$

З урахуванням співвідношень (26), (30) та (33), виходить

$$\langle U \rangle = \int\limits_{(r)} \frac{1}{\sqrt{\pi a_1^3}} e^{-\frac{r}{a_1}} \hat{U} e^{-\frac{r}{a_1}} \frac{1}{\sqrt{\pi a_1^3}} dr = \int\limits_0^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi a_1^3}} e^{-\frac{r}{a_1}} \cdot U \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi a_1^3}} e^{-\frac{r}{a_1}} dr =$$

$$= \int\limits_0^{+\infty} \frac{1}{\pi a_1^3} e^{-\frac{2r}{a_1}} U dr = \frac{1}{\pi a_1^3} \int\limits_0^{+\infty} e^{-\frac{2r}{a_1}} \left(-k \frac{e^2}{r} \right) dr = -\frac{ke^2}{\pi a_1^3} \int\limits_0^{+\infty} r^{-1} e^{-\frac{2r}{a_1}} dr \overset{(20)}{=}$$

$$= -\frac{ke^2}{\pi a_1^3} \cdot \frac{(-1)!}{\left(\frac{2}{a_1} \right)^0} = -\frac{ke^2}{\pi a_1^3} . \tag{34}$$

З (28) та відомого з курсу атомної та ядерної фізики виразу для радіуса першої борівської орбіти електрона в атомі Водню можемо записати

$$\left\langle U\right\rangle = -\frac{ke^2}{\pi}\cdot\frac{k^3m^3e^6}{\hbar^6} = -\frac{e^8k^4m^3}{\pi\hbar^6};$$

$$\left\langle U\right\rangle = -\frac{e^8k^4m^3}{\pi\hbar^6}. \tag{35}$$

Так, як вираз для повної енергії електрона в атомі водню нами отриманий в попередній лекції, то використовуючи результат (35) можна знайти також середнє значення кінетичної енергії електрона в атомі водню, так як

$$\left\langle U\right\rangle + \left\langle E_k\right\rangle = E. \tag{36}$$

Таким чином ми знайшли всі параметри, які описують стан електрона в атомі Водню.

7. Доведення неможливості існування електрона в стабільному стані в ядрах воднеподібних атомів

Для доведення факту неможливості перебування електрона в ядрах воднеподібних атомів використаємо неозначеність Гейзенберга для координати та проекції імпульсу на цю координату

$$\Delta r\Delta p_r \geq h, \tag{37}$$

Δr – невизначеність модуля радіус-вектора електрона. Оцінимо ситуацію знизу припустивши, що електрон знаходиться в середині ядра атома, тоді

$$m\Delta r\Delta \upsilon_r = h;$$

$$\Delta \upsilon_r = \frac{h}{m\Delta r}. \tag{38}$$

Якщо електрон перебуває в середині ядра, то невизначеність його локалізації порядку радіусу ядра. Тому

$$\Delta r \cong r_я;$$

$$\Delta \upsilon_r \cong \frac{h}{mr_я}. \tag{39}$$

Обчислимо значення $\Delta \upsilon_r$, яке випливає з (39), маємо

$$\Delta \upsilon_я \cong \frac{6{,}6\cdot 10^{-34}}{9\cdot 10^{31}\cdot 1{,}5\cdot 10^{-15}} \approx 0{,}45\cdot 10^{12} = 4{,}5\cdot 10^{11}\ \text{м/с} >> c.$$

$(c = 3 \cdot 10^8$ м/с).

Так, як цей результат суперечить спеціальній теорії відносності, то отримане протиріччя свідчить про те, що наше припущення про можливість перебування електрона в стабільному стані в середині атомних ядер невірне, а отже є правильним обернене припущення, яке і доводить гіпотезу про неможливість перебування електрона в стабільному стані в середині атомних ядер.

В нестабільному стані електрони можуть на дуже короткий час (10^{-22}-10^{-24} с) перебувати в середині атомних ядер поки не відбудеться наступний процес нейтронізації

$$e^- + p \rightarrow n + \nu_e + \gamma \qquad (40)$$

Такі процеси дуже інтенсивно ідуть в зорях, маса яких на кінцевих стадіях їх еволюцій знаходиться в межах

$$1{,}5m_{\otimes} < m < 2{,}5m_{\otimes}. \qquad (41)$$

де $m_{\otimes}$ – умовне позначення масиСонця.

Після вичерпання Водню в надрах зорі, сила газового тиску не може зрівноважити силу гравітації власної маси зорі. Починається катастрофічне стиснення зорі (колапс) в процесі якого зоря змінює свій радіус від приблизно 70 млн. км до (10-20) км, але з масою яка вказана в (41). В процесі колапсу електрони зриваються з орбіталей, і «вганяються» в ядра, після чого починається процес (40). Так як нейтрино і фотони швидко покидають область колапсу, залишається гігантська кількість нейтронів в центральній області зорі. Цей залишок зорі називається *нейтронною зорею*.

Контрольні запитання та завдання

1. Приведіть та прокоментуйте схему енергетичних рівнів в атомах Водню.
2. Які можливі електронні переходи між рівнями в атомах Водню?
3. Які електронні переходи утворюють в спектрі атома Водню спектральну серію Лаймана?
4. Які електронні переходи утворюють в спектрі атома Водню спектральну серію Бальмера?
5. Які електронні переходи утворюють в спектрі атома Водню спектральну серію Пашена?
6. Які електронні переходи утворюють в спектрі атома Водню спектральну серію Брекета?
7. Які електронні переходи утворюють в спектрі атома Водню спектральну серію Пфундта?

8. Які електронні переходи утворюють в спектрі атома Водню спектральну серію Гемфрі?
9. Пронормуйте радіальну $R_{nl}\left(r\right)$ частину хвильової функції в атомі Водню.
10. Пронормуйте сферичну частину хвильової функції в атомі Водню.
11. Виведіть вираз для знаходження повної імовірності W знайти електрон на відстані від r до $r+dr$ від ядра атома Водню.
12. Який фізичний зміст борівських орбіт електронів в атомі Водню?

ЛЕКЦІЯ № 9 (18)

ЗАДАЧА КЕПЛЕРА ДЛЯ ВОДНЕПОДІБНОГО АТОМА

План лекції

1. *Радіальна та кульові складові розв'язку рівняння Шредінгера*
2. *Дослідження поведінки ефективного потенціалу*
3. *Отримання розв'язку радіального рівняння*

1. Радіальна та кульові складові розв'язку рівняння Шредінгера

Нами раніше було розгляуent рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+U\psi=E\psi \qquad (1)$$

для основного стану воднеподібних атомів. Так, як в цьому стані спостерігається сферична симетрія, то рівняння (1) ми розглянемо в сферичній системі координат (див. п. 3 лекції 6(15))

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\left(\lambda+\frac{2\alpha}{r}\right)\psi=0. \qquad (2)$$

де

$$\lambda=\frac{2mE}{\hbar^2};\ \alpha=\frac{mze^2}{\hbar^2}k_k. \qquad (3)$$

Так, як ми тепер розглядаємо не основний стан, то сферична симетрія в цьому випадку не обов'язково виконується, тому

$$\psi=\psi(r,\vartheta,\varphi)=R(r)Y(\vartheta,\varphi). \qquad (4)$$

Для знаходження розв'язку (2) зручно представити функцію ψ у вигляді добутку двох функцій, одна з них залежить від модуля радіус-вектора, (радіальна R складова хвильової функції), а друга залежить від кутів (ϑ,φ) (кульова Y складова).

Знаходимо частинні похідні

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial\psi}{\partial r}=\frac{\partial}{\partial r}\big(R(r)Y(\vartheta,\varphi)\big)=Y(\vartheta,\varphi)\frac{\partial R(r)}{\partial r};\\
&\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}=\frac{\partial}{\partial\vartheta}\big(R(r)Y(\vartheta,\varphi)\big)=R(r)\frac{\partial Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta};\\
&\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}=\frac{\partial}{\partial\varphi}\big(R(r)Y(\vartheta,\varphi)\big)=R(r)\frac{\partial Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi};\\
&\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}=\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right)=\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\varphi}\big(R(r)Y(\vartheta,\varphi)\big)\right)=\\
&=\frac{\partial}{\partial\varphi}\left(R(r)\frac{\partial Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi}\right)=R(r)\frac{\partial^2 Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi^2}.
\end{aligned}\right] \tag{5}$$

Підстановка ((4), (5)) $\to$ (2) дає:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2Y(\vartheta,\varphi)\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta R(r)\frac{\partial Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta}\right)+$$
$$+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}R(r)\frac{\partial^2Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi^2}+\left(\lambda+\frac{2\alpha}{r}\right)R(r)Y(\vartheta,\varphi)=0;$$
$$\frac{Y(\vartheta,\varphi)}{r^2}\left(2r\frac{\partial R(r)}{\partial r}+r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{R(r)}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta}\right)+$$
$$+\frac{R(r)}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial^2Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi^2}+\left(\lambda+\frac{2\alpha}{r}\right)R(r)Y(\vartheta,\varphi)=0. \tag{6}$$

Розділимо праву і ліву частину на ψ

$$\frac{1}{R(r)r^2}2r\frac{\partial R(r)}{\partial r}+r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\frac{1}{R(r)r^2}+\frac{1}{Y(\vartheta,\varphi)r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta}+$$
$$+\frac{1}{Y(\vartheta,\varphi)r^2\sin\vartheta}\frac{\partial^2Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi^2}+\left(\lambda+\frac{2\alpha}{r}\right)=0.$$

Перенесемо доданки, які залежать від кутів

$$\frac{2}{r}\frac{1}{R(r)}\frac{\partial R(r)}{\partial r}+\frac{1}{R(r)}\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2}+\left(\lambda+\frac{2\alpha}{r}\right)=$$
$$=\left(\frac{1}{Y(\vartheta,\varphi)r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)\sin\vartheta\frac{\partial Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta}+\frac{1}{Y(\vartheta,\varphi)r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi^2}.$$

Остання рівність може бути виконана лише тоді, коли права і ліва частини останньої рівності дорівнюють деякій константі, адже ліва частина залежить від r, а права залежить від змінних кутів ϑ і φ. Тому

$$\frac{2}{r}\frac{\partial R(r)}{\partial r}+\frac{1}{R(r)}\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2}+\left(\lambda+\frac{2\alpha}{r}\right)=\beta^2; \qquad (*)$$

і

$$\frac{1}{Y(\vartheta,\varphi)r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta}+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi^2}\right)=-\beta^2=\gamma^2, \Leftrightarrow$$
$$\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi^2}=\gamma^2 Y(\vartheta,\varphi).$$

Представимо останнє рівняння у вигляді

$$\hat{\Lambda}Y(\vartheta,\varphi)=\gamma^2 Y(\vartheta,\varphi). \qquad (7)$$

Вираз (7) є операторним рівнянням на власні функції і власні значення для оператора Лежандра. Розв’язок цього рівняння ми отримали раніше:

$$\gamma^2=l(l+1)\hbar^2. \qquad (8)$$

Приведемо явний вигляд формул для деяких нормованих сферичних функцій:

$$Y_{0,0}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}},\quad Y_{1,0}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta,\quad Y_{1,\pm1}=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\exp(\pm i\varphi);$$

$$Y_{2,0}=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2\theta-1\right),\quad Y_{2,\pm1}=\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta\exp(\pm i\varphi);$$

$$Y_{2,\pm2}=\sqrt{\frac{5}{32\pi}}\sin^2\theta\exp(\pm i2\varphi),\quad Y_{3,0}=\sqrt{\frac{7}{16\pi}}\cos\theta\left(5\cos^2\theta-3\right).$$

Виконаємо підстановку (8) $\to$ (*), маємо:

$$\frac{d^2R(r)}{dr^2}+\frac{dR(r)}{dr}+\left(\lambda+\frac{2\alpha}{r}+\hbar l(l+1)\right)R(r)=0. \tag{9}$$

Якщо в рівнянні (9) тимчасово повернутися від змінних λ і α до введених в (3) позначень, то отримаємо наступне диференціальне рівняння другого порядку 1-го степеня:

$$\lambda=\frac{2mE}{\hbar^2},\ \alpha=\frac{me^2z}{\hbar^2}k_k.$$

$$\frac{d^2R(r)}{dr^2}+\frac{dR(r)}{dr}+\left(\frac{2mE}{\hbar^2}+\frac{2mze^2k_k}{\hbar^2 r}+\hbar^2 l(l+1)\right)R(r)=0;$$

$$\frac{d^2R(r)}{dr^2}+\frac{dR(r)}{dr}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\left(\frac{ze^2k_k}{r}+\frac{l(l+1)}{2m}\hbar^4\right)\right)R(r)=0. \tag{**}$$

Вираз

$$\frac{k_k ze^2}{r}=U$$

визначає кулонівську потенціальну енергію, тому

$$U_{еф}=\frac{k_k ze^2}{r}+\frac{l(l+1)}{2m}\hbar^4$$

можна назвати ефективним кулонівським потенціалом. Другий доданок в останньому виразі пов'язаний з тим, що електрони в воднеподібних атомах на відміну від атома водню взаємодіють не лише з ядром, а й з іншими електронами.

Так як між електроном і ядром відбувається притягання, то перший доданок повинен братися зі знаком «мінус»; а так як між електронами існує відштовхування, то другий доданок повинен братися із знаком «плюс».

З рівняння (1) Шредінгера слідує, що

$$\Delta\psi-\frac{2m}{\hbar^2}(U-E)\psi=0 \Rightarrow$$

$$\Delta\psi\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi=0; \tag{10}$$

Якщо порівняти (10) з рівнянням (**) то бачимо, що вираз (10) можна записати у вигляді

$$\Delta R + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \left(-\frac{ze^2 k_k}{r} - \frac{l(l+1)}{2m}\hbar^4\right)\right)R(r) = 0, \tag{11}$$

де вираз в останніх дужках дорівнює введеному нами вище ефективному потенціалу.

2. Дослідження поведінки ефективного потенціалу

Побудуємо якісний графік залежності значення ефективного потенціалу електрона у воднеподібному атомі від відстані електрона від ядра цього атома (див. рис. 1). На рис. r_0 – перша борівська орбіта.

$$U_{еф} = -\frac{ze^2 k_k}{r} - \frac{l(l+1)}{2m}\hbar^4.$$

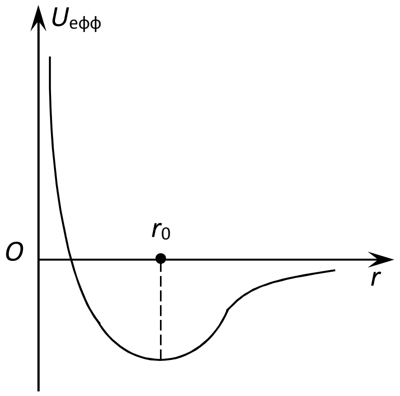

Рис. 1.

З виразу для $U_{еф}$ бачимо, що при $r \to 0$ другим доданком в $U_{еф}$ можна знехтувати, якщо ж $r \to +\infty$, то в виразі для $U_{еф}$ можна нехтувати першим доданком.)

При деякій відстані $r = r_0$ потенціальна енергія досягає свого мінімуму. Це означає, що на цій відстані електрон найбільш зв'язаний із ядром, отже ця відстань відповідає рівноважному стану.

3. Отримання розв'язку радіального рівняння

Запишемо загальне радіальне рівняння Шредінгера для електрона у воднеподібному атомі

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left(-\frac{1}{r^2} + \frac{2\alpha}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R = 0. \tag{12}$$

При $r \to \infty$ вираз (12) спрощується і приймає вигляд:

$$\frac{d^2R}{dr^2} - \frac{R}{r_0^2} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} = \frac{R}{r_0^2} \Rightarrow$$

$$R(r) = Ae^{\pm\frac{r}{r_0}}. \tag{13}$$

Необхідно в (13) взяти знак «мінус», тому що в іншому випадку

$$R(r) = Ae^{+\frac{r}{r_0}},\ \lim_{r\to\infty} R(r) = \infty.$$

Дійсно, хвильова функція повинна бути скінченною (одна з природніх умов, які покладені на хвильову функцію), тому знак «плюс» вибрати в (13) не можна. Отже при $r \to \infty$

$$R(r) = Ae^{-\frac{r}{r_0}}. \tag{14}$$

Ми знайшли асимптотичний розв'язок рівняння (12). Множник A в (14) знаходиться з умови нормування хвильової функції.

$$\int\limits_0^{+\infty} A^2 e^{-\frac{2r}{r_0}} dr = A^2 \int\limits_0^{+\infty} e^{-\frac{2r}{r_0}} dr \underset{\text{л18}}{\overset{(20)}{=}} A^2 \cdot \frac{1}{\frac{2}{r_0}} \frac{r_0}{2} A^2 = 1 \Rightarrow$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{r_0}}. \tag{15}$$

При підстановці (15) $\to$ (14) виходить:

$$R(r) = \sqrt{\frac{2}{r_0}} e^{-\frac{r}{r_0}}. \tag{14$'$}$$

Крім того

$$\lim_{r\to 0} R(r) = \sqrt{\frac{2}{r_0}};\ R(0) = 0.$$

Таким чином електрон не може бути в середині ядра (лекція 18, п. 6), цей результат пояснюється тим, що рівняння (14) є розв'язком асимптотичного рівняння за умови коли $r \to \infty$.

Введемо нову змінну ρ за правилом

$$\rho = \frac{2r}{r_0} = 2r\sqrt{-\lambda}\ ;$$

тоді

$$r = \frac{\rho}{2\sqrt{-\lambda}}\ . \tag{16}$$

Знайдемо похідні 1-го та 2-го порядку від нової змінної

$$\left[\begin{aligned} &\frac{d}{dr} = \frac{d}{d\rho}\cdot\frac{d\rho}{dr} = \frac{d}{d\rho}\left(\frac{d}{dr}\left(\frac{2r}{r_0}\right)\right) = \frac{d}{d\rho}\left(\frac{2}{r_0}\right) = \frac{2}{r_0}\frac{d}{d\rho};\\ &\frac{d^2}{dr^2} = \frac{d}{dr}\cdot\frac{d}{dr} = \frac{d}{dr}\left(\frac{2}{r_0}\frac{d}{d\rho}\right) = \frac{d}{d\rho}\left(\frac{2}{r_0}\frac{d}{d\rho}\right)\frac{d\rho}{dr} = \frac{2}{r_0}\frac{d}{d\rho}\cdot\frac{d}{d\rho}\frac{2}{r_0} = \frac{4}{r_0^2}\frac{d^2}{d\rho^2}. \end{aligned}\right. \tag{17}$$

Підставимо (17) → (12):

$$\frac{4}{r_0^2}\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{2}{r_0}\frac{dR}{d\rho} + \left(-\frac{1}{r_0^2} + \frac{2\alpha}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R = 0\ ;$$

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{4}{r_0 r}\cdot\frac{r_0^2}{4}\frac{dR}{d\rho} + \left(-\frac{r_0^2}{4r_0^2} + \frac{2\alpha}{r}\frac{r_0^2}{4} - \frac{l(l+1)}{r^2}\frac{r_0^2}{4}\right)R = 0\ ;$$

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{2\alpha r}{\rho^2} - \frac{r_0^2}{\rho^2}l(l+1)\right)R = 0\ . \tag{18}$$

Так як асимптотичний розв'язок має вигляд (14′), то розв'язок останнього виразу (18) будемо шукати у вигляді:

$$R(r) = \sqrt{\frac{2}{r_0}}e^{-\frac{r}{r_0}}\ ;$$

$$f(\rho) = \sqrt{\frac{2}{r_0}}e^{-\frac{\rho}{2}}f(\rho)\ , \tag{19}$$

де функція $f(\rho)$ володіє такими властивостями:

$$\lim_{\rho\to\infty} f(\rho)=1;\ \lim_{\rho\to 0} f(\rho)=0\,.$$

Знайдемо похідні по ρ від функції (19)

$$\frac{dR}{d\rho}=\sqrt{\frac{2}{r_0}}\left(\frac{1}{4}e^{-\frac{\rho}{2}}f(\rho)-\frac{1}{2}e^{-\frac{\rho}{2}}f(\rho)\frac{df(\rho)}{d\rho}-\frac{1}{2}e^{-\frac{\rho}{2}}\frac{df(\rho)}{d\rho}+\frac{d^2f(\rho)}{d\rho^2}e^{-\frac{\rho}{2}}\right).\quad(20)$$

Після підстановки (20) → (18) і скорочення на експоненту маємо:

$$\frac{1}{4}f(\rho)-\frac{1}{2}\frac{df(\rho)}{d\rho}+\frac{d^2f(\rho)}{d\rho^2}-\frac{1}{2}\frac{df(\rho)}{d\rho}+\frac{2}{\rho}\frac{df(\rho)}{d\rho}-\frac{2}{\rho}\cdot\frac{1}{2}f(\rho)+$$
$$+\left(-\frac{1}{4}+\frac{2\alpha r}{\rho^2}\cdot\frac{r\rho}{2}-\frac{r_0^2}{\rho^2}l(l+1)\right)f(\rho)=0;$$

$$\frac{d^2f(\rho)}{d\rho^2}+\frac{df(\rho)}{d\rho}\left(-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+\frac{2}{\rho}\right)+f(\rho)\left(\frac{1}{4}-\frac{1}{\rho}-\frac{1}{4}+\frac{\alpha r_0}{\rho}+\frac{r_0^2}{\rho^2}l(l+1)\right)=0;$$

$$\frac{d^2f(\rho)}{d\rho^2}+\frac{df(\rho)}{d\rho}\left(\frac{2}{\rho}-1\right)+f(\rho)\left(-\frac{1}{\rho}+\frac{\alpha r_0}{\rho}+\frac{r_0^2}{\rho^2}l(l+1)\right)=0.\quad(*)$$

Будемо шукати функцію $f(\rho)$ у вигляді степеневої функції

$$f(\rho)=\rho^{\gamma}\left(a_0+a_1\rho+a_2\rho^2+\ldots\right)=\rho^{\gamma}\sum_{i=0}^{\infty}a_i\rho^i=\sum_{i=0}^{\infty}a_i\rho^{i+\gamma};\quad(21)$$

$$\frac{df(\rho)}{d\rho}=\frac{d}{d\rho}\sum_{i=0}^{\infty}a_i\rho^{\gamma+i}=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{d}{d\rho}\left(a_i\rho^{\gamma+i}\right)=\sum_{i=0}^{\infty}a_i(\gamma+i)\rho^{\gamma+i-1};$$

$$\frac{d^2f(\rho)}{d\rho^2}=\frac{d}{d\rho}\cdot\frac{df(\rho)}{d\rho}=\frac{d}{d\rho}\sum_{i=0}^{\infty}a_i(\gamma+i)\rho^{\gamma+i-1}=$$
$$=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{d}{d\rho}\left(a_i(\gamma+i)\rho^{\gamma+i-1}\right)=\sum_{i=0}^{\infty}a_i(\gamma+i)(\gamma+i-1)\rho^{\gamma+i-2}\,.\quad(22)$$

Підставимо (22) → (*). Тоді:

$$\sum_{i=0}^{\infty}a_i(\gamma+i)(\gamma+i-1)\rho^{\gamma+i-2}+\sum_{i=0}^{\infty}a_i(\gamma+i)\rho^{\gamma+i-1}\left(\frac{2}{\rho}-1\right)+$$
$$+\sum_{i=0}^{\infty}a_i\rho^{i+\gamma}\left(-\frac{1}{\rho}+\frac{\alpha r_0}{\rho}+\frac{r_0^2}{\rho^2}l(l+1)\right)=0\,.$$

Написавши останній вираз єдиною сумою і винісши за дужки $\rho^{\gamma+i-2}$ та a_i
, отримаємо:

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_i \rho^{\gamma+i-2}\left((\gamma+i)(\gamma+i-1)+\rho\left(\frac{2}{\rho}-1\right)+\rho^{-2}\left(-\frac{1}{\rho}+\frac{2r_0}{\rho}+\frac{r_0^2}{\rho}l(l+1)\right)\right)=0\,. \quad (23)$$

Останній вираз повинен виконуватись для всіх коефіцієнтів суми, але це можливо лише тоді, коли для коефіцієнтів цієї суми виконується певне рекурентне співвідношення. Це рекурентне співвідношення запишемо в готовому вигляді без доведення:

$$a_{i+1}=\frac{(l+i+1)-\frac{2}{\sqrt{-\lambda}}}{(l+i+1)(l+i+2)-l(l+1)}a_i\,. \quad (24)$$

Але якщо виконати підстановку (24) $\rightarrow$ (21) і записати ряд, то отримається функція $f(\rho)$, яка при $\rho\rightarrow\infty$ і $f(\rho)\rightarrow\infty$, що суперечить одній з природних умов, які покладені на хвильову функцію. Тому ряд (21) повинен обриватись на деякому члені:

$$a_{n*}\neq 0;\; a_{n*+1}=0\,. \quad (25)$$

З (24) та (25) слідує, що

$$(l+n^*+1)-\frac{2}{\sqrt{-\lambda}}=0;\Leftrightarrow$$

$$\frac{4}{\lambda}=-(l+n^*+1)^2, \quad (26)$$

де

$$\lambda=\frac{2mE}{\hbar^2}\,.$$

Тоді

$$E=-k_k\,\frac{m_e z^2 e^4}{2(l+n^*+1)^2\hbar^2}\,. \quad (27)$$

Позначимо

$$l+n^*+1=n\,. \quad (28)$$

Квантове число n є головним квантовим числом. Так як $n \in N$, то $l = n - n^* - 1 \le n - 1 \quad (n^* = 0) \Rightarrow$ те правило для орбіт квантового числа l, яке ми записували раніше.

$$\begin{gathered}(n^*, l) \in N + \{0\};\\ l \in [0; \ldots; n-1].\end{gathered}$$

Нагадаємо, що раніше ми довели, що

$$m \in [-l; -l+1; \ldots; 0; 1; \ldots; l]. \tag{*}$$

Підставивши (28) $\to$ (27), отримаємо:

$$E_n = -k_k \frac{z^2 m_e e^4}{2n^2 \hbar^2}. \tag{27′}$$

Якщо в (27′) виконати обрахунки всіх констант і обчислювати значення енергії не в джоулях, а в електронвольтах (еВ), то виразу (27′) можна надати наступного вигляду:

$$E_n = -\frac{13{,}6}{n^2} \text{ (еВ)}. \tag{29}$$

Отримали результат, який був нам відомий з курсу загальної фізики. З цього ж курсу нам відомо, що електронну підоболонку утворюють всі електрони у яких різні значення магнітного квантового числа але однакове значення орбітального квантового числа ($l = \mathrm{const}$).

Обчислимо максимальну кількість електронів, які можуть міститися на задній електронній підоболонці

$$N_{\max}^{\text{підобол}} = 2(2l+1). \tag{30}$$

При обчисленні ми врахували той факт, що електрон має два значення проекції спіну.

Обчислимо тепер максимальну кількість електронів, які можуть міститися на задній електронній оболонці. ясно що $n = \mathrm{const}$

$$\begin{gathered}N_{\max}^{\text{об}} = \sum_{l=0}^{n=1} 2(2l+1) = 2\left(\sum_{l=0}^{n=1} 2l + \sum_{l=0}^{n=1} 1\right) = 2\left(2\sum_{l=0}^{n=1} l + n\right) = \\ = 2\left(2\frac{0+(n-1)}{2}n + n\right) = 2n(n-1+1) = 2n^2;\end{gathered}$$

$$N_{\max}^{\text{об}} = 2n^2. \tag{31}$$

Приклад. Знайти максимальну кількість електронів на електронних підоболонках та електронній оболонці, якщо значення головного квантового числа дорівнює 2.

Розв'язання:

$$n = 2 \Rightarrow l \in \{0;1\},$$

таким чином електронна конфігурація при максимальному заповненні підоболонок має вигляд:

$$1s^2 2s^2 2p^6;$$
$$N_{\max}^{\text{об}} = 2 \cdot 2^2 = 8.$$

На першій підоболонці $L_1 = 2$ на другій підоболонці $L_2 = 6$, разом на другій L-оболонці може знаходитись не більше 8 електронів.

Наостанок, випишемо нормовані значення хвильових функцій ψ_{nlm} для ряду квантових станів воднеподібних атомів (див. табл. 1)

Таблиця 1

Нормовані значення хвильових функцій ψ_{nlm} для ряду квантових станів воднеподібних атомів

n	l	m	Ψ_{nlm}	Стан
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\exp(-\rho)$	$1s$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}(2-\rho)\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$	$2s$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\rho\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)\cos\theta$	$2p$
2	1	+ 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\rho\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)\sin\theta\exp(i\varphi)$	$2p$
2	1	- 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\rho\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)\sin\theta\exp(-i\varphi)$	$2p$

На рис. 1 для деяких квантових станів атома Водню, які описуються знайденими хвильовими функціями показана радіальна електронна густина ймовірності у вигляді «хмаринки», густина якої в різних точках простору пропорційна до густини ймовірності перебування електрона в цій точці. Саме через такий образ у вигляді хмаринки густини ймовірності може бути представлений атом в квантовій теорії.

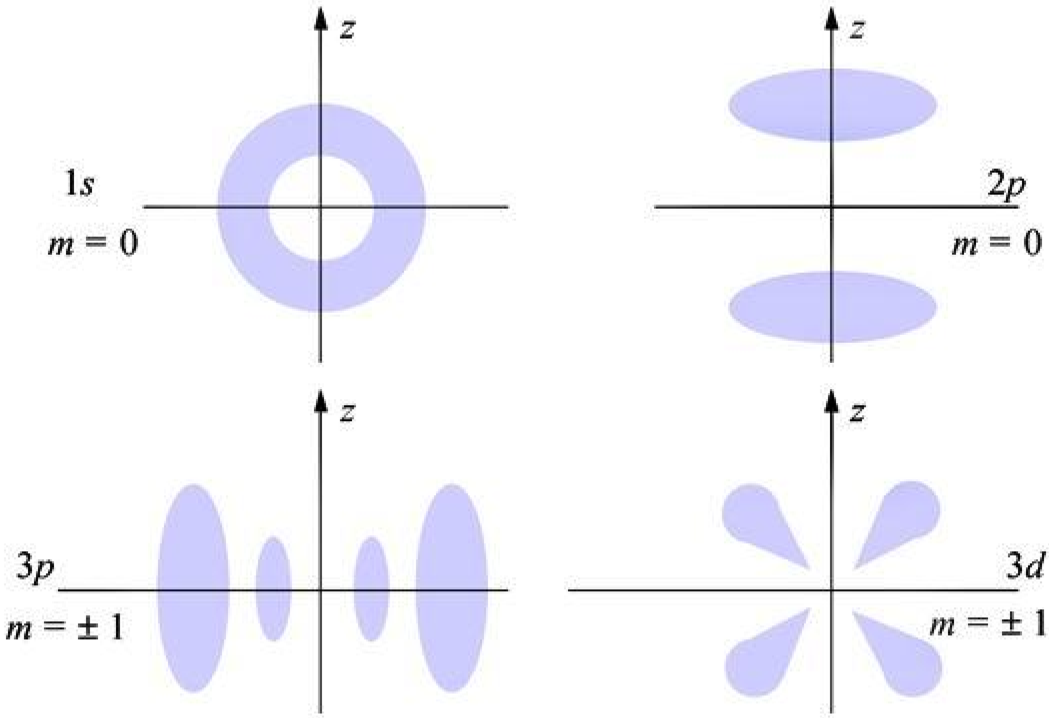

Рис. 1.

Контрольні запитання та завдання

1. Отримайте вираз для радіальної складової розв'язку рівняння Шредінгера.
2. Отримайте вираз для кульової складової розв'язку рівняння Шредінгера.
3. Що називається операторами Лежандра?
4. Приведіть явний вигляд формул для деяких нормованих сферичних функцій.
5. Виведіть вираз для ефективного кулонівського потенціалу.
6. Проведіть аналітичне дослідження поведінки ефективного потенціалу.
7. Отримайте розв'язок радіального рівняння.
8. Яке співвідношення називають рекурентним?
9. Знайти максимальну кількість електронів на електронних підоболонках.
10. Знайти максимальну кількість електронів на електронній оболонці.

РОЗДІЛ II
ТЕМИ, ЯКІ ВИНОСЯТЬСЯ НА САМОСТІЙНЕ ОПРАЦЮВАННЯ

§ 1. ТЕОРІЯ ПОЛЯ В КРИВОЛІНІЙНИХ КООРДИНАТАХ

1.1. Загальні зауваження

Часто при розв’язанні багатьох класів задач виникає необхідність використовувати не декартову систему координат, а інші, в тому числі і криволінійні системи координат (КСК). Зокрема, широко вживаними є полярна система координат, циліндрична СК, сферична СК. В кожній з КСК можна використати координати x, y, z і виразити їх через криволінійні координати q_1, q_2, q_3.

Наприклад для полярної системи координат маємо:

$$\begin{cases} x = \rho\cos\varphi \\ y = \rho\sin\varphi \end{cases}, \tag{1.1}$$

$q_1 = \rho,\ q_2 = \varphi$.

Для циліндричної системи координат (рис. 1.1):

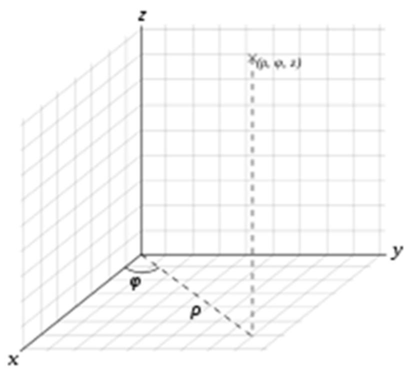

Рис. 1.1

$$\begin{cases} x = \rho\cos\varphi \\ y = \rho\sin\varphi \\ z = z \end{cases} \tag{1.2}$$

$q_1 = \rho,\ q_2 = \varphi,\ q_3 = z$.

Для сферичної системи координат (рис. 1.2):

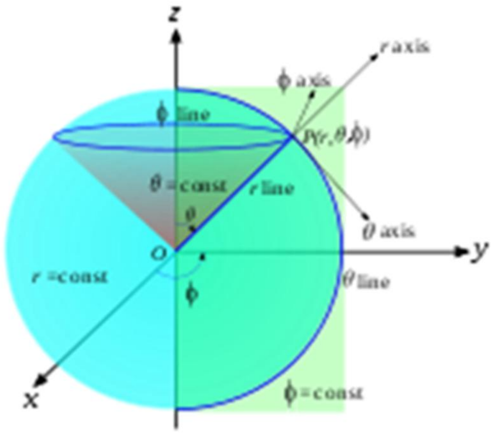

Рис. 1.2

$$\begin{cases} x = r\cos\theta\cos\varphi \\ y = r\cos\theta\sin\varphi \\ z = r\sin\theta \end{cases} \tag{1.3}$$

$q_1 = r,\ q_2 = \theta,\ q_3 = \varphi$.

В аналітичній геометрії доводиться той факт, що дві прямі будуть перпендикулярні між собою, якщо для цих прямих справджується умова:

$$\cos\alpha_1\cos\alpha_2 + \cos\beta_1\cos\beta_2 + \cos\gamma_1\cos\gamma_2 = 0. \tag{1.4}$$

де α_1, β_1, γ_1 – кути, які утворює перша пряма з осями *x*, *y*, *z* декартової системи координат відповідно; α_2, β_2, γ_2 – кути, які утворює друга пряма з осями *x*, *y*, *z* декартової системи координат відповідно.

Для КСК в кожній точці можна провести дотичну до координатних ліній. Тоді умовою ортогональної криволінійної СК буде умова

$$\frac{\partial q_i}{\partial x}\cdot\frac{\partial q_j}{\partial x} + \frac{\partial q_i}{\partial y}\cdot\frac{\partial q_j}{\partial y} + \frac{\partial q_i}{\partial z}\cdot\frac{\partial q_j}{\partial z} = 0. \tag{1.5}$$

$$(\forall (i, j) \in \overline{1,3}),$$

тому, що

$$\cos\alpha_i \sim \frac{\partial q_i}{\partial x},\ \cos\beta_i \sim \frac{\partial q_i}{\partial y},\ \cos\gamma_i \sim \frac{\partial q_i}{\partial z}.$$

Можна показати, що декартова СК, полярна СК, циліндрична СК, сферична СК є ортогональними СК.

Координатною поверхнею називається геометричне місце точок простору, які утворюються при фіксуванні значення одного з q_i і вільною зміною значень інших узагальнюючих координат.

Наприклад в циліндричній СК координатними поверхнями будуть:

- при $q_1 = \text{const}$ – коаксіальні циліндри,
- при $q_2 = \text{const}$ – півплощини із спільною віссю z,
- при $q_3 = \text{const}$ – система паралельних між собою площин, паралельних до осі z.

Для сферичної СК координатними поверхнями будуть:

- при $q_1 = \text{const}$ – концентричні сфери,
- при $q_2 = \text{const}$ – система коаксіальних конусів (із спільною віссю z),
- при $q_3 = \text{const}$ – півплощини із спільною віссю z.

Координатною лінією називається ГМТ простору, яке утворюється при фіксуванні (n –1) узагальнених координат в системі координат, яка містить n таких координат.

Наприклад для полярної системи координат координатними лініями будуть:

- при $q_1 = \text{const}$ – концентричні кола,
- при $q_2 = \text{const}$ – промені із спільним початком.

Для циліндричної системи координат координатними лініями будуть:

- $(q_1, q_2) = \text{const}$ – твірні циліндрів,
- $(q_1, q_3) = \text{const}$ – кола на паралельних площинах до площини xOy із центром на осі z,
- $(q_2, q_3) = \text{const}$ – промені, початок яких лежить на осі z в паралельній до площині xOy площинах.

1.2. Криволінійні координати в тривимірному афінному просторі. Коефіцієнти Ляме

Нехай

$$x = x(q_1,\ q_2,\ q_3),\ y = y(q_1,\ q_2,\ q_3),\ z = z(q_1,\ q_2,\ q_3). \tag{1.6}$$

Тоді в декартовій СК квадрат модуля радіус-вектора:

$$dr^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2. \tag{1.7}$$

При переході до нової системи координат модуль справжнього вектора не може змінитися, тому виразимо dx, dy, dz через диференціали узагальнених координат q_1, q_2 і q_3:

$$\begin{cases} dx = \dfrac{\partial x}{\partial q_1} dq_1 + \dfrac{\partial x}{\partial q_2} dq_2 + \dfrac{\partial x}{\partial q_3} dq_3 \\ dy = \dfrac{\partial y}{\partial q_1} dq_1 + \dfrac{\partial y}{\partial q_2} dq_2 + \dfrac{\partial y}{\partial q_3} dq_3 \\ dz = \dfrac{\partial z}{\partial q_1} dq_1 + \dfrac{\partial z}{\partial q_2} dq_2 + \dfrac{\partial z}{\partial q_3} dq_3 \end{cases} \tag{1.8}$$

Після підстановки (1.8) → (1.7) отримуємо

$$dr^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial q_1} dq_1\right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial q_2} dq_2\right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial q_3} dq_3\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial q_1} dq_1\right)^2 +$$
$$+ \left(\frac{\partial y}{\partial q_2} dq_2\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial q_3} dq_3\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial q_1} dq_1\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial q_2} dq_2\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial q_3} dq_3\right)^2 +$$
$$+2\left(\frac{\partial x}{\partial q_1}\frac{\partial x}{\partial q_2} dq_1 dq_2 + \frac{\partial x}{\partial q_1}\frac{\partial x}{\partial q_3} dq_1 dq_3 + \frac{\partial x}{\partial q_2}\frac{\partial x}{\partial q_3} dq_2 dq_3 + \frac{\partial y}{\partial q_1}\frac{\partial y}{\partial q_2} dq_1 dq_2 + \right.$$
$$\left. + \frac{\partial y}{\partial q_1}\frac{\partial y}{\partial q_3} dq_1 dq_3 + \frac{\partial y}{\partial q_2}\frac{\partial y}{\partial q_3} dq_2 dq_3 + \frac{\partial z}{\partial q_1}\frac{\partial z}{\partial q_2} dq_1 dq_2 + \frac{\partial z}{\partial q_1}\frac{\partial z}{\partial q_3} dq_1 dq_3 + \frac{\partial z}{\partial q_2}\frac{\partial z}{\partial q_3} dq_2 dq_3\right).$$

Якщо в останньому виразі згрупувати доданки за однойменними диференціальними узагальненнями координатами, то вийде:

$$\left(\left(\frac{\partial x}{\partial q_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial q_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial q_1}\right)^2\right) dq_1 + \left(\left(\frac{\partial x}{\partial q_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial q_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial q_2}\right)^2\right) dq_2 +$$
$$+ \left(\left(\frac{\partial x}{\partial q_3}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial q_3}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial q_3}\right)^2\right) dq_3 +$$

$$+2\left(\frac{\partial x}{\partial q_1}\frac{\partial x}{\partial q_2}+\frac{\partial y}{\partial q_1}\frac{\partial y}{\partial q_2}+\frac{\partial z}{\partial q_1}\frac{\partial z}{\partial q_2}\right)dq_1dq_2+$$

$$+2\left(\frac{\partial x}{\partial q_1}\frac{\partial x}{\partial q_3}+\frac{\partial y}{\partial q_1}\frac{\partial y}{\partial q_3}+\frac{\partial z}{\partial q_1}\frac{\partial z}{\partial q_3}\right)dq_1dq_3+$$

$$+2\left(\frac{\partial x}{\partial q_2}\frac{\partial x}{\partial q_3}+\frac{\partial y}{\partial q_2}\frac{\partial y}{\partial q_3}+\frac{\partial z}{\partial q_2}\frac{\partial z}{\partial q_3}\right)dq_2dq_3=dr^2. \qquad (1.9)$$

Нехай

$$\begin{gathered}\left(\frac{\partial x}{\partial q_1}\right)^2+\left(\frac{\partial y}{\partial q_1}\right)^2+\left(\frac{\partial z}{\partial q_1}\right)^2=H_{q_1}^2=H_1^2,\\ \left(\frac{\partial x}{\partial q_2}\right)^2+\left(\frac{\partial y}{\partial q_2}\right)^2+\left(\frac{\partial z}{\partial q_2}\right)^2=H_{q_2}^2=H_2^2,\\ \left(\frac{\partial x}{\partial q_3}\right)^2+\left(\frac{\partial y}{\partial q_3}\right)^2+\left(\frac{\partial z}{\partial q_3}\right)^2=H_{q_3}^2=H_3^2.\end{gathered} \qquad (1.10)$$

Останні вирази визначають коефіцієнти коефіцієнти Ляме в КСК.

Нехай

$$\begin{gathered}\frac{\partial x}{\partial q_1}\frac{\partial x}{\partial q_2}+\frac{\partial y}{\partial q_1}\frac{\partial y}{\partial q_2}+\frac{\partial z}{\partial q_1}\frac{\partial z}{\partial q_2}=G_{q_1q_2}^2=G_{12}^2,\\ \frac{\partial x}{\partial q_1}\frac{\partial x}{\partial q_3}+\frac{\partial y}{\partial q_1}\frac{\partial y}{\partial q_3}+\frac{\partial z}{\partial q_1}\frac{\partial z}{\partial q_3}=G_{q_1q_3}^2=G_{13}^2,\\ \frac{\partial x}{\partial q_2}\frac{\partial x}{\partial q_3}+\frac{\partial y}{\partial q_2}\frac{\partial y}{\partial q_3}+\frac{\partial z}{\partial q_2}\frac{\partial z}{\partial q_3}=G_{q_2q_3}^2=G_{23}^2.\end{gathered} \qquad (1.11)$$

G_{12}, G_{23}, G_{13} *– коефіцієнти Жоффруа.*

Отже, з (1.9)-(1.11), маємо

$$dr^2=H_1^2dq_1+H_2^2dq_2+H_3^2dq_3+$$
$$+2G_{12}^2dq_1dq_2+2G_{13}^2dq_1dq_3+2G_{23}^2dq_2dq_3. \qquad (1.12)$$

Для *n*-вимірного випадку з (1.12) маємо:

$$dr^2 = \sum_{j=1}^{n} \left(H_i dq_i \right)^2 + 2\sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^{n} G_{ij}^2 dq_i dq_j \,. \tag{1.13}$$

Нехай КСК – ортогональна, тоді, виходячи з (1.5), отримаємо:

$$dr^2 = \sum_{j=1}^{n} \left(H_i dq_i \right)^2 . \tag{1.14}$$

Виходячи з (1.14) можемо записати елементи дуг, площ та елементарного об'єму в КСК.

1.2.1. Елементи дуг

:

$$dl_{q_i} = dl_i = H_i dq_i \,. \tag{1.15}$$

$$ds_{q_i q_j} = ds_{ij} = H_i H_j dq_i dq_j \,. \tag{1.16}$$

$$dV = H_i H_j H_k dq_i dq_j dq_k \,. \tag{1.17}$$

Знайдемо коефіцієнти Ляме для декартової системи координат та вирази для елементарних дуг, елементарних площ та елементарного об'єму в цій системі координат.

Маємо:

$$H_1 = H_x = 1,\; H_2 = H_y = 1,\; H_3 = H_z = 1 .$$

Тому

$$dl_1 = dl_x = H_x dx = dx \,,\; dl_y = dy \,,\; dl_z = dz \,;$$
$$ds_{12} = ds_{xy} = H_x H_y dxdy = dxdy \,,$$
$$ds_{13} = dxdz \,,\; ds_{23} = dydz \,;$$
$$dV = dxdydz \,.$$

1.2.2. ***Коефіцієнти Ляме, елементарні дуги та площі в полярній системі координат***

Знайдемо коефіцієнти Ляме для полярної системи координат та вирази для елементарних дуг, елементарних площ та елементарного об'єму в цій системі координат.

Маємо:

$$H_1 = H_\rho = \sqrt{\cos^2\varphi + \sin^2\varphi} = 1,$$
$$H_2 = H_\varphi = \sqrt{\left(-\rho\sin\varphi\right)^2 + \left(\rho\cos\varphi\right)^2} = \rho,\ H_3 = 0.$$

А отже

$$dl_1 = dl_\rho = H_\rho d\rho = d\rho,\ dl_2 = dl_\varphi = H_\varphi d\varphi = \rho d\varphi;$$
$$ds = \rho d\rho d\varphi.$$

1.2.3. К*оефіцієнти Ляме, елементарні дуги, площі та об'єм для циліндричної системи координат*

Знайдемо коефіцієнти Ляме для циліндричної системи координат та вирази для елементарних дуг, елементарних площ та елементарного об'єму в цій системі координат.

Маємо:

$$H_1 = H_\rho = \sqrt{\cos^2\varphi + \sin^2\varphi + 0^2} = 1,$$
$$H_2 = H_\varphi = \sqrt{\left(-\rho\sin\varphi\right)^2 + \left(\rho\cos\varphi\right)^2} = \rho,\ H_3 = H_z = \sqrt{1^2} = 1.$$

Тому

$$dl_1 = dl_\rho = d\rho,\ dl_2 = dl_\varphi = \rho d\varphi,\ dl_3 = dl_z = dz;$$
$$dS_{12} = dS_{\rho\varphi} = \rho d\rho d\varphi,\ dS_{13} = dS_{\rho z} = \rho d\rho dz,\ dS_{23} = dS_{\varphi z} = \varphi d\varphi dz;$$
$$dV = \rho d\rho d\varphi dz.$$

Легко можна отримати вирази для коефіцієнтів Ляме, довжин елементарних дуг, елементарних площ та елементарного об'єму в сферичній СК (самостійно).

1.3. Швидкість та прискорення матеріальної точки в криволінійній системі координат (КСК)

Часто у фізиці (особливо теоретичній) виникає потреба виражати кінематичні характеристики руху матеріальної точки в криволінійній системі координат.

За означенням:

$$\vec{\upsilon}(t) \overset{df}{=} \frac{d\vec{r}}{dt}. \tag{1.18}$$

Використовуючи (1.18) та отримані нами співвідношення для dr^2, легко знайти компоненти швидкості в довільній КСК.

Розглянемо для конкретизації теми приклад обчислення швидкості в циліндричній СК.

Ясно, що (рис. 1.3, 1.4):

$$\vec{r}=\overrightarrow{O\bar{M}}+\overrightarrow{\bar{M}M}=\rho\vec{l}_{\rho}+z\vec{l}_{z}\,. \tag{1.19}$$

Підставимо (2.19) → (2.18):

$$\vec{\upsilon}=\frac{d}{dt}\left(\rho\vec{l}_{\rho}+z\vec{l}_{z}\right)=\frac{d}{dt}\left(\rho\vec{l}_{\rho}\right)+\frac{d}{dt}\left(z\vec{l}_{z}\right)=\frac{d\rho}{dt}\vec{l}_{\rho}+\rho\frac{d\vec{l}_{\rho}}{dt}+\frac{dz}{dt}\vec{l}_{z}+z\frac{d\vec{l}_{z}}{dt}=$$

$$=\dot{\rho}\vec{l}_{\rho}+\rho\dot{\vec{l}}_{\rho}+\dot{z}\vec{l}_{z}+z\dot{\vec{l}}_{z}=\dot{\rho}\vec{l}_{\rho}+\rho\dot{\vec{l}}_{\rho}+\dot{z}\vec{l}_{z}\,. \tag{1.20}$$

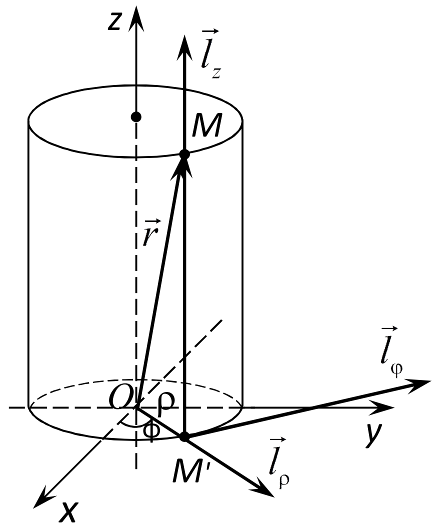

Рис. 1. 3

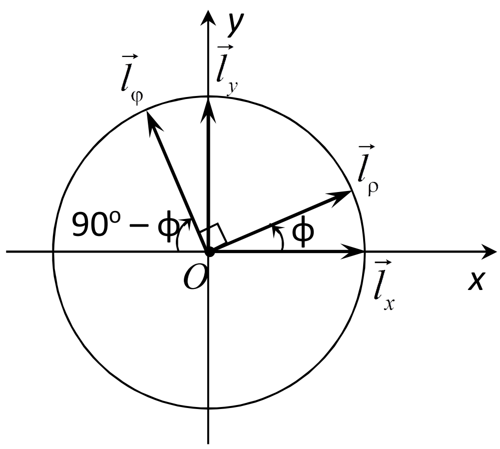

Рис.1.4

В (1.20) другий доданок треба виписати у явному вигляді. Для цього виконаємо виносний рис. 1.4 до рис. 1.3.

З рис. 1.4 видно, що

$$\vec{l}_{\rho}=\left(\left|\vec{l}_{\rho}\right|\cos\varphi\right)\vec{l}_{x}+\left(\left|\vec{l}_{\rho}\right|\sin\varphi\right)\vec{l}_{y}=\vec{l}_{x}\cos\varphi+\vec{l}_{y}\sin\varphi\,. \tag{1.21}$$

$$\vec{l}_{\varphi}=\left(-\left|\vec{l}_{\varphi}\right|\sin\varphi\right)\vec{l}_{x}+\left(\left|\vec{l}_{\varphi}\right|\cos\varphi\right)\vec{l}_{y}=-\vec{l}_{x}\sin\varphi+\vec{l}_{y}\cos\varphi\,. \tag{1.22}$$

З (1.21):

$$\dot{\vec{l}}_{\rho}=-\vec{l}_{x}\sin\varphi\cdot\dot{\varphi}+\vec{l}_{y}\cos\varphi\cdot\dot{\varphi}=\dot{\varphi}\left(-\vec{l}_{x}\sin\varphi+\vec{l}_{y}\cos\varphi\right)\overset{(5.22)}{=}\vec{l}_{\varphi}\cdot\dot{\varphi}\,. \tag{1.23}$$

Виконаємо підстановку (1.23) → (1.20):

$$\vec{\upsilon} = \dot{\rho}\vec{l}_{\rho} + \rho\dot{\varphi}\vec{l}_{\varphi} + \dot{z}\vec{l}_{z}. \tag{1.24}$$

З (1.24) слідує вираз для $\vec{\upsilon}\left(\dot{\rho};\ \rho\dot{\varphi};\ \dot{z}\right)$, тому

$$\upsilon = \sqrt{\dot{\rho}^{2} + \rho\dot{\varphi}^{2} + \dot{z}^{2}}\ . \tag{1.25}$$

В (1.24) 1-й доданок називається *радіальною* компонентою швидкості, 2-й доданок – *тангенційною* компонентою швидкості, 3-й доданок – *трансвенсальною* компонентою швидкості.

За означенням

$$\vec{a} = \frac{d\vec{\upsilon}}{dt} = \dot{\vec{\upsilon}}, \tag{1.26}$$

тому підставивши (1.24) в (1.26), маємо

$$\vec{a} = \ddot{\rho}\vec{l}_{\rho} + \dot{\rho}\dot{\vec{l}}_{\rho} + \dot{\rho}\dot{\varphi}\vec{l}_{\varphi} + \rho\ddot{\varphi}\vec{l}_{\varphi} + \rho\dot{\varphi}\dot{\vec{l}}_{\varphi} + \ddot{z}\vec{l}_{z} + \dot{z}\dot{\vec{l}}_{z}, \tag{1.27}$$

де $\dot{z}\dot{\vec{l}}_{z} = 0$.

Виходячи з (1.22)

$$\dot{\vec{l}}_{\varphi} = -\vec{l}_{x}\cos\varphi\cdot\dot{\varphi} - \vec{l}_{y}\sin\varphi\cdot\dot{\varphi} = -\dot{\varphi}\left(\vec{l}_{x}\cos\varphi + \vec{l}_{y}\sin\varphi\right) = -\dot{\varphi}\vec{l}_{\rho}. \tag{1.28}$$

Виконавши підстановку ((1.23), (1.28)) → (1.27), маємо:

$$\begin{aligned}\vec{a} &= \ddot{\rho}\vec{l}_{\rho} + \dot{\rho}\,\dot{\varphi}\vec{l}_{\varphi} + \dot{\rho}\dot{\varphi}\vec{l}_{\varphi} + \rho\ddot{\varphi}\vec{l}_{\varphi} - \rho\dot{\varphi}\dot{\varphi}\vec{l}_{\rho} + \ddot{z}\vec{l}_{z} = \\ &= \left(\ddot{\rho} - \rho\left(\dot{\varphi}\right)^{2}\right)\vec{l}_{\rho} + 2\dot{\rho}\,\dot{\varphi}\vec{l}_{\varphi} + \ddot{z}\vec{l}_{z}.\end{aligned} \tag{1.29}$$

З (1.29) слідує, що

$$\vec{a}\left(\ddot{\rho} - \rho\left(\dot{\varphi}\right)^{2};\ 2\dot{\rho}\,\dot{\varphi};\ \ddot{z}\right). \tag{1.30}$$

Звідси

$$\vec{a} = \sqrt{\left(\ddot{\rho} - \rho\left(\dot{\varphi}\right)^{2}\right)^{2} + \left(2\dot{\rho}\,\dot{\varphi}\right)^{2} + \left(\ddot{z}\right)^{2}}\ . \tag{1.31}$$

В (1.29) 1-й доданок визначає радіальну компоненту прискорення, 2-й – тангенціальну, 3-й – трансверсальну компоненту прискорення в циліндричній СК.

Аналогічно вище написаному можна знайти кінематичні характеристики матеріальної точки в сферичній СК та в будь-якій іншій КСК.

1.4. Градієнт функції в КСК

Раніше ми вже показали, що

$$grad_l \varphi(\vec{r}) = \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial l} \vec{l}_l . \tag{1.32}$$

В (1.32) входить диференціал дуги, але диференціал дуги ми вміємо виражати за допомогою коефіцієнта Ляме для довільної КСК

$$dl = H_l dq_l . \tag{1.33}$$

Використовуючи (1.33) та (1.32) можна записати вираз для градієнта скалярної функції в довільній системі координат:

$$\nabla \varphi(\vec{r}) = \frac{1}{H_{q_1}} \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial q_1} dq_1 + \frac{1}{H_{q_2}} \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial q_2} dq_2 + \frac{1}{H_{q_3}} \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial q_3} dq_3 .$$

$$\nabla \varphi(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{3} \frac{1}{H_{q_k}} \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial q_k} dq_k . \tag{1.34}$$

Отримали вираз для градієнта скалярного поля в довільній криволінійній СК.

1.5. Дивергенція векторного поля в КСК

Для того, щоб отримати вираз для дивергенції, необхідно скористатись означенням:

$$div \vec{a}(\vec{r}) \overset{df}{=} \frac{d\Phi_{\vec{a}}}{dV} . \tag{1.35}$$

В (1.35) $\Phi_{\vec{a}}$ – потік $\vec{a}$ через елементарний об’єм dV .

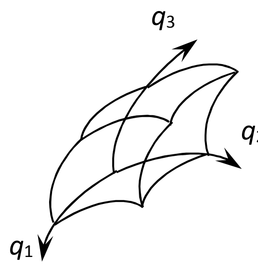

Рис.1. 5

$$d\Phi_{\vec{a}} = \oiint\limits_{\Delta S}^{df} \vec{a}\left(\vec{r}\right) d\vec{S}\,. \tag{1.36}$$

$$(\Delta S \to 0)$$

Так як формули (1.35) і (1.36) є справедливими для довільних замкнених поверхонь, то візьмемо елементарний паралелепіпед в деякій КСК (див. рис. 1.5).

Для знаходження потоку (1.36) обчислимо потік через кожну з граней паралелепіпеда. Зокрема для граней маємо:

$$\begin{gathered}-a_{q_2}\left(q_2\right)H_{q_1}\left(q_2\right)H_{q_3}\left(q_2\right)dq_1dq_3 + \\ + \ a_{q_2}\left(q_2+dq_2\right)H_{q_1}\left(q_2+dq_2\right)H_{q_3}\left(q_2+dq_2\right)dq_1dq_3 .\end{gathered} \tag{1.37}$$

Розкладемо в ряд Тейлора поблизу точки з координатою q_2 доданки, які залежать від $q_2 + dq_2$:

$$a_{q_2}\left(q_2+dq_2\right) = a_{q_2}\left(q_2\right) + \frac{\partial a_{q_2}}{\partial q_2} dq_2 + 0\left(dq_2\right). \tag{1.38}$$

$$H_{q_1}\left(q_2+dq_2\right) = H_{q_1}\left(q_2\right) + \frac{\partial H_{q_1}\left(q_2\right)}{\partial q_2} dq_2 + 0\left(dq_2\right). \tag{1.39}$$

$$H_{q_3}\left(q_2+dq_2\right) = H_{q_3}\left(q_2\right) + \frac{\partial H_{q_3}\left(q_2\right)}{\partial q_2} dq_2 + 0\left(dq_2\right). \tag{1.40}$$

Підстановка (1.38) – (1.40) → (1.37) приводить до перетворень

$$\begin{aligned}&-a_{q_2}\left(q_2\right)H_{q_1}\left(q_2\right)H_{q_3}\left(q_2\right)dq_1dq_3 + \\ &a_{q_2}\left(q_2\right)H_{q_1}\left(q_2\right)H_{q_3}\left(q_2\right)dq_1dq_3 + a_{q_2}\left(q_2\right)\frac{\partial H_{q_1}\left(q_2\right)}{\partial q_2}dq_2 H_{q_3}\left(q_2\right)dq_1dq_3 + \\ &+a_{q_2}\left(q_2\right)H_{q_1}\left(q_2\right)\frac{\partial H_{q_3}\left(q_2\right)}{\partial q_2}dq_2dq_1dq_3 + \frac{\partial a_{q_2}}{\partial q_2}dq_2 H_{q_1}\left(q_2\right)H_{q_3}\left(q_2\right)dq_1dq_3 + \\ &\qquad +0\left(dq_2\right) = dq_1dq_2dq_3\,\frac{\partial}{\partial q_2}\left(a_{q_2}\left(q_2\right)H_{q_1}\left(q_2\right)H_{q_3}\left(q_2\right)\right).\end{aligned} \tag{1.41}$$

$$dV = H_{q_1}\left(q_2\right)H_{q_2}\left(q_2\right)H_{q_3}\left(q_2\right)dq_1dq_2dq_3\,. \tag{1.42}$$

Аналогічно до виразу (1.41) можна отримати вираз для потоку через інші дві пари граней елементарного паралелепіпеда.

Тоді з (1.35), (1.41) і (1.42), отримуємо:

$$di\upsilon\vec{a}(\vec{r}) = \frac{1}{H_{q_1}(q_2)H_{q_2}(q_2)H_{q_3}(q_2)}\left(\frac{\partial}{\partial q_2}\left(a_{q_2}(q_2)H_{q_1}(q_2)H_{q_3}(q_2)\right)+\right.$$

$$\left.+\frac{\partial}{\partial q_1}\left(a_{q_1}(q_1)H_{q_1}(q_1)H_{q_3}(q_1)\right)+\frac{\partial}{\partial q_3}\left(a_{q_3}(q_3)H_{q_1}(q_3)H_{q_2}(q_3)\right)\right).$$

$$di\upsilon\vec{a}(\vec{r}) = \frac{1}{H_{q_1}(q_2)H_{q_2}(q_2)H_{q_3}(q_2)}\sum_{\langle i,j,k\rangle}\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\left(a_{q_i}/q_i\right)H_{q_j}(q_i)H_{q_k}(q_i)\right).$$

Звідси

$$di\upsilon = \frac{1}{H_{q_1}(q_2)H_{q_2}(q_2)H_{q_3}(q_2)}\sum_{\substack{\langle i,j,k\rangle\\ i\neq j\neq k}}\frac{\partial}{\partial q_i}\left(H_{q_j}(q_i)H_{q_k}(q_i)\right). \qquad (1.43)$$

Ми отримали вираз для дивергенції в КСК.

1.6. Оператор Лапласа в КСК

Скористаємось відомою формулою векторного аналізу:

$$\Delta\vec{a}(\vec{r}) = di\upsilon\, grad\varphi(\vec{r}). \qquad (1.44)$$

Бачимо, що

$$\vec{a}(\vec{r}) = grad\varphi(\vec{r}). \qquad (1.45)$$

Але

$$grad\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{H_{q_1}(q_2)}\frac{\partial\varphi(\vec{r})}{\partial q_1}\vec{l}_{q_1} + \frac{1}{H_{q_2}(q_2)}\frac{\partial\varphi(\vec{r})}{\partial q_2}\vec{l}_{q_2} + \frac{1}{H_{q_3}(q_2)}\frac{\partial\varphi(\vec{r})}{\partial q_3}\vec{l}_{q_3} =$$

$$= \sum_{i=1}^{3}\frac{1}{H_{q_i}(q_i)}\frac{\partial\varphi(\vec{r})}{\partial q_i}dq_i\,. \qquad (1.46)$$

Використаємо (1.43), (1.45), (1.46). Отримаємо:

$$\Delta\vec{a}(\vec{r}) = \frac{1}{H_{q_1}(q_2)H_{q_2}(q_2)H_{q_3}(q_2)}\sum_{\substack{\langle i,j,k\rangle\\ i\neq j\neq k}}\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{1}{H_{q_i}(q_i)}\frac{\partial\varphi(\vec{r})}{\partial q_i}H_{q_j}H_{q_k}\right).$$

$$\Delta = \frac{1}{H_{q_1}\left(q_2\right)H_{q_2}\left(q_2\right)H_{q_3}\left(q_2\right)} \sum_{\substack{\langle i,j,k\rangle \\ i\neq j\neq k}} \frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{1}{H_{q_i}\left(q_i\right)}\frac{\partial}{\partial q_i}\left(H_{q_j}H_{q_k}\right)\right). \quad (1.47)$$

Маємо вираз для обчислення оператора Лапласа в КСК.

1.7. Ротор в КСК

Для знаходження виразу оператора ротора в КСК використовують означення ротора, яке є інваріантним відносно довільної СК.

$$rot_n\vec{a}\left(\vec{r}\right)\overset{df}{=}\frac{d\Gamma}{dS}. \quad (1.48)$$

Γ – елементарна циркуляція $\vec{a}$ по деякому контуру, тобто

$$\Gamma = curl\vec{a}\left(\vec{r}\right)\overset{df}{=}\int\limits_{\Delta h} a_l\left(l\right)dl, \quad (1.49)$$

$$(\Delta l \to 0)$$

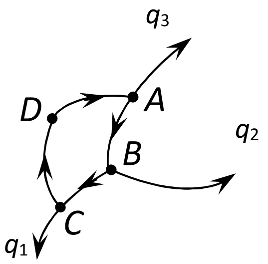

Рис.1. 6

dS – площа, охоплена контуром Δh (див. рис. 1.6).

$A\left(q_1, q_2, q_3 + dq_3\right)$, $B\left(q_1, q_2, q_3\right)$, $C\left(q_1 + dq_1, q_2, q_3\right)$, $D\left(q_1 + dq_1, q_2, q_3 + dq_3\right)$.

$$\Gamma = \int\limits_{\overset{\frown}{BC}} a_{q_1}\left(q_3\right)H_{q_1}\left(q_3\right)dq_1 + \int\limits_{\overset{\frown}{CD}} a_{q_3}\left(q_3\right)H_{q_3}\left(q_3\right)dq_3 +$$

$$+\int\limits_{\overset{\frown}{DA}}\left(-a_{q_1}\left(q_3 + dq_3\right)H_{q_1}\left(q_3 + dq_3\right)dq_1\right) +$$

$$+\int\limits_{\overset{\frown}{AB}}\left(-a_{q_3}\left(q_3 + dq_3\right)H_{q_3}\left(q_3 + dq_3\right)dq_3\right). \quad (1.50)$$

У виразі (1.50) дуги є елементарні, тому інтеграли дорівнюють підінтегральним виразам.

$$dS = H_{q_1}\left(q_2\right)dq_1 \cdot H_{q_3}\left(q_2 + dq_2\right)dq_3. \quad (1.51)$$

Розкладемо вирази в (1.50) та в (1.51) в ряд Тейлора в точці $B\left(q_1, q_2, q_3\right)$ і знехтуємо доданками, порядок яких є нескінченно малим по відношенню до диференціалів dq_1 і dq_3. В результаті отримаємо, що

$$dS = H_{q_1}\left(q_2\right)H_{q_3}\left(q_2\right)dq_1dq_3. \qquad (1.52)$$

$$rot_{q_1}\vec{a}\left(\vec{r}\right) = \frac{1}{H_{q_2}\left(q_1\right)H_{q_3}\left(q_1\right)}\left(\frac{\partial\left(a_3H_3\right)}{\partial q_2} - \frac{\partial\left(a_2H_2\right)}{\partial q_3}\right). \qquad (1.53)$$

Тоді

$$rot\vec{a}\left(\vec{r}\right) = rot_{q_1}\vec{a}\left(\vec{r}\right)\vec{l}_{q_1} + rot_{q_2}\vec{a}\left(\vec{r}\right)\vec{l}_{q_2} + rot_{q_3}\vec{a}\left(\vec{r}\right)\vec{l}_{q_3}. \qquad (1.54)$$

Виконаємо підстановку (1.53) → (1.54):

$$rot\vec{a}\left(\vec{r}\right) = \frac{1}{H_2H_3}\left(\frac{\partial\left(a_3H_3\right)}{\partial q_2} - \frac{\partial\left(a_2H_2\right)}{\partial q_3}\right)\vec{l}_1 +$$

$$+\frac{1}{H_3H_1}\left(\frac{\partial\left(a_1H_1\right)}{\partial q_3} - \frac{\partial\left(a_3H_3\right)}{\partial q_1}\right)\vec{l}_2 + \ldots =$$

$$= \sum_{\substack{\langle i,j,k\rangle \\ i\neq j\neq k}}\frac{1}{H_kH_j}\left(\frac{\partial\left(a_kH_k\right)}{\partial q_j} - \frac{\partial\left(a_jH_j\right)}{\partial q_k}\right)\vec{l}_i. \qquad (1.55)$$

З (1.55):

$$rot = \sum_{\substack{\langle i,j,k\rangle \\ i\neq j\neq k}}\frac{1}{H_{q_j}\left(q_i\right)H_{q_k}\left(q_i\right)}\left(\frac{\partial}{\partial q_k}\left(H_{q_j}\left(q_i\right)\right) - \frac{\partial}{\partial q_j}\left(H_{q_k}\left(q_i\right)\right)\right)\vec{l}_i.$$

Отримали вираз для обчислення ротора в КСК.

§ 2. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ У «КЕТ» ТА «БРА» НОТАЦІЇ

2.1. Позначення Дірака

Нехай матриця $\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix}$ – матриця стовпчик.

Дірак запропонував такий вираз позначити наступним символом:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix} \equiv \left|\psi\right\rangle. \tag{2.1}$$

Таким чином, $\left|\psi\right\rangle$ – деякий вектор в деякому просторі і називається «кет-вектор».

Нехай в цьому просторі визначені математичні операції додавання і віднімання.

Нехай математичні операції діють в полях чисел **R, C**, тоді можна виконувати множення чисел з цього поля

$$\left(\underset{+\ -}{\left\{ \left|\psi\right\rangle \right\}} \right) \otimes R\,. \tag{2.2}$$

Таким чином, маємо арифметичний векторний простір.

Транспонуємо «кет-вектор», а потім комплексно спряжемо його елементи. Маємо

$$\left(\tilde{\psi}\right)^* \equiv \left(\tilde{\psi}^*\right) \equiv \psi^+ = \left(\psi_1^*, \psi_2^*, \ldots, \psi_n^*\right) \equiv \left\langle\psi\right|,$$

($\left\langle\psi\right|$ – «бра-вектор».)

Введемо на множині «бра-вектор» операцію додавання:

$$\left\langle\psi_1\right| + \left\langle\psi_2\right| = \left\langle\psi_3\right| = \left(\psi_{11}^* + \psi_{12}^*, \ldots, \psi_{n1}^* + \psi_{n2}^*\right).$$

$$\forall\, \alpha \in C \qquad \alpha\left\langle\psi\right| = \left(\alpha\psi_1^*, \alpha\psi_2^*, \ldots, \alpha\psi_n^*\right).$$

Маємо конструкцію

$$\left(\underset{+\ -}{\left\{ \left\langle\psi\right| \right\}} \right) \otimes C\,, \tag{2.3}$$

Що задає арифметичний векторний простір.

Покажемо, що в «кет-просторі»

$$|e_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix},\ |e_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix},\ \ldots.,\ |e_n\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}$$

є базисом**.**

З цією метою складемо суму

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_i |e_i\rangle = 0 \ (\forall i,\ \alpha_i \in C).$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} + \ldots + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \forall i,\ \alpha_i = 0,$$

тобто $\{|e_i\rangle\}$ – лінійно незалежна система векторів (ЛНСВ), а отже $\{|e_i\rangle\}$ – базис в «кет-просторі».

Покажемо, що

$$\langle e_1| = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \ldots & 0 \end{pmatrix},\ \langle e_2| = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \ldots & 0 \end{pmatrix},\ \langle e_n| = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \ldots & 1 \end{pmatrix}$$

є базисом в «бра-просторі». Для цього складемо суму:

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_i \langle e_i| = 0 \ (\forall i,\ \alpha_i \in C),$$

або ж

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & \ldots & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \alpha_2 & \ldots & 0 \end{pmatrix} + \ldots + \begin{pmatrix} 0 & 0 & \ldots & \alpha_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \ldots & 0 \end{pmatrix}.$$

Отримали, що $\forall i,\ \alpha_i = 0$ тому $\{\langle e_i|\}$ – ЛНЗС, а отже $\{|e_i\rangle\}$ – базис.

2.2. Нормування в «кет» та «бра»-просторах

Легко бачити, що «кет-вектор» можна множити на «бра-вектор» – хоча дія додавання неможлива. Тому із «бра» та «кет» векторів можна скомбінувати п’ять основних конструкцій:

$$|\psi\rangle,\ \langle\varphi|,\ |\psi\rangle\langle\varphi|,\ |\varphi\rangle|\psi\rangle,\ \langle\varphi|\,|\psi\rangle,\ \langle\varphi|\langle\psi|.$$

Зокрема

$$|\psi\rangle\langle\varphi| = \begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \vdots\\ \psi_n\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}\varphi_1^* & \varphi_2^* & \dots & \varphi_n^*\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\psi_1\varphi_1^* & \psi_2\varphi_1^* & \dots & \psi_n\varphi_1^*\\ \psi_1\varphi_2^* & \psi_2\varphi_2^* & \dots & \psi_n\varphi_2^*\\ \dots & \dots & \dots & \dots\\ \psi_1\varphi_n^* & \psi_2\varphi_n^* & \dots & \psi_n\varphi_n^*\end{pmatrix}. \qquad (2.4)$$

Отримали матрицю розміром ($n \times n$).

Або ж

$$\langle\varphi||\psi\rangle = \begin{pmatrix}\varphi_1^* & \varphi_2^* & \dots & \varphi_n^*\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \vdots\\ \psi_n\end{pmatrix} = \sum_{i=1}^{n}\varphi_i^*\psi_i = \big((\varphi,\psi)\big). \qquad (2.5)$$

Отримали матрицю розміром (1 × 1) – скалярний добуток векторів.

2.3. Розклад вектора за базисом в «кет» та «бра»-просторах

Нехай є вектор $|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{n}\psi_i|e_i\rangle$; помножимо останню рівність на деякі k-орти «бра»-простору (зліва)

$$\langle e_k||\psi\rangle = \langle e_k|\sum_{i=1}^{n}\psi_i|e_i\rangle = \sum_{i=1}^{n}\langle e_k|\psi_i|e_i\rangle = \sum_{i=1}^{n}\psi_i\langle e_k||e_i\rangle.$$

Нехай в «кет» та «бра» просторах базис буде ортонормованим, тоді для такого базису виконується рівність

$$\big((e_i,e_j)\big) = \delta_{ij} = \begin{cases}0, & i \neq j;\\ 1, & i = j.\end{cases}$$

Це означає що скалярний добуток двох ортів задовольняє рівнянню

$$\big((|e_i\rangle,|e_j\rangle)\big) = \langle e_i||e_j\rangle = \delta_{ij}. \qquad (2.6)$$

Тоді маємо

$$\langle e_k \| \psi \rangle = \psi_k,$$

отримали k-ту координату ψ-«кет»-вектора. Аналогічно і для всіх інших його координат. Тоді «кет»-вектор можна подати в наступній формі

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{n} \langle e_i \| \psi \rangle |e_i\rangle. \tag{2.7}$$

Для «бра»-вектора аналогічно до розглянутого вище запишемо

$$\langle \psi| = \sum_{i=1}^{n} \psi_i^{+} \langle e_i| \Rightarrow \langle \psi \| e_k \rangle = |e_k\rangle \sum_{i=1}^{n} \psi_i^{+} \langle e_i| = \sum_{i=1}^{n} |e_k\rangle \psi_i^{+} \langle e_i| = \sum_{i=1}^{n} \psi_i^{+} |e_k\rangle \langle e_i|.$$

Нехай базис «бра» - простору теж ортонормований

$$\left(\left(\langle e_i|, \langle e_j| \right) \right) = \langle e_i \| e_j \rangle = \delta_{ij}. \tag{2.8}$$

Тому остання сума дорівнює

$$\psi_k^{+} = \psi_k^{*}.$$

Отже,

$$\langle \psi| = \sum_{i=1}^{n} \langle \psi \| e_k \rangle \langle e_i|. \tag{2.9}$$

2.4. Оператори у «кет»-просторі

Згідно з означенням оператора в «кет»-просторі виконується співвідношення

$$\hat{F}|\varphi\rangle = |\varphi\rangle. \tag{2.10}$$

Якщо оператор лінійний, то

$$\hat{F}\left(\sum_{\alpha} k_{\alpha} |\varphi\rangle_{\alpha} \right) = \sum_{\alpha} k_{\alpha} \left(\hat{F} |\varphi\rangle_{\alpha} \right). \tag{2.11}$$

Операцію множення оператора в «кет»-просторі на число означуємо наступним чином:

$$\left(k\hat{F}\right)|\varphi\rangle \overset{df}{=} k\left(\hat{F}|\varphi\rangle\right). \tag{2.12}$$

Додаванням операторів у «кет»-просторі буде

$$\left(\sum_{\alpha}\hat{F}_{\alpha}\right)|\varphi\rangle \overset{df}{=} \sum_{\alpha}\left(\hat{F}_{\alpha}|\varphi\rangle\right). \tag{2.13}$$

Добуток операторів в «кет»-просторі має форму

$$\left(\hat{F}\cdot\hat{\Phi}\right)|\varphi\rangle \overset{df}{=} \hat{F}\left(\hat{\Phi}|\varphi\rangle\right). \tag{2.14}$$

Аналогічно

$$\hat{F}^{n}|\varphi\rangle \overset{df}{=} \hat{F}\left(\hat{F}\left(\ldots F|\varphi\rangle\right)\ldots\right). \tag{2.15}$$

Зокрема, одиничним та нульовим операторами у «кет»-просторі є оператори, дія яких зводиться до наступного:

$$\hat{I}|\varphi\rangle \overset{df}{=} |\varphi\rangle. \tag{2.16}$$

$$\hat{\Theta}|\varphi\rangle = |\Theta\rangle. \tag{2.17}$$

2.5. Оператори у «бра»-просторі

Оператором у «бра» - просторі називається правило за яким довільний «бра»-вектор ставиться у відповідність інший «бра»-вектор

$$\langle\varphi| = |\varphi\rangle^{+} \quad (\langle\varphi|^{+} = |\varphi\rangle). \tag{2.18}$$

Якщо виконується (2.18), то з (2.10) маємо

$$\langle\psi| \overset{df}{=} \langle\varphi|\hat{F}^{+} \quad (\hat{F}^{+}\langle\varphi| \overset{df}{=} \langle\psi|). \tag{2.19}$$

Аналогічно (2.11) в «бра»-просторі вводиться лінійний оператор:

$$\left(\sum_{\alpha}k_{\alpha}\langle\psi|_{\alpha}\right)\hat{F}^{+} \overset{df}{=} \sum_{\alpha}\left(\langle\psi|_{\alpha}\hat{F}^{+}\right)k_{\alpha}. \tag{2.20}$$

Добутком числа на оператор в «бра»-просторі називають вираз

$$\langle\varphi|\left(k\hat{F}^{+}\right)\overset{df}{=}\left(\langle\varphi|\hat{F}^{+}\right)k\,. \tag{2.21}$$

Сумою операторів у «бра»-просторі називається вираз

$$\langle\varphi|\left(\sum_{\alpha}\hat{F}_{\alpha}^{+}\right)\overset{df}{=}\sum_{\alpha}\left(\langle\varphi|\hat{F}_{\alpha}^{+}\right). \tag{2.22}$$

Добутком операторів у «бра»-просторі називається співвідношення

$$\langle\varphi|\left(\hat{F}^{+}\hat{\Phi}^{+}\right)=\left(\langle\varphi|\hat{\Phi}^{+}\right)\hat{F}^{+}\,. \tag{2.23}$$

Зокрема степенем оператора у «бра»-просторі є вираз

$$\langle\varphi|\left(\hat{F}^{+}\hat{\Phi}^{+}\right)=\left(\langle\varphi|\hat{\Phi}^{+}\right)\hat{F}^{+}\,, \tag{2.24}$$

де оператори співпадають між собою.

Одиничним оператором у «бра»-просторі є оператор

$$\langle\varphi|\hat{I}^{+}\overset{df}{=}\langle\varphi|. \tag{2.25}$$

Нульовим оператором у «бра»-просторі є

$$\langle\varphi|\hat{\theta}^{+}\overset{df}{=}\langle\theta|. \tag{2.26}$$

2.6. Умова самоспряженості (ермітованості) операторів

Легко встановити справедливість наступних тверджень

$$\left(\hat{F}^{+}\right)^{+}=\hat{F}\,. \tag{2.27}$$

$$\hat{I}^{+}=\hat{I}\,. \tag{2.28}$$

$$\hat{\theta}^{+}=\hat{\theta}\,. \tag{2.29}$$

$$\left(\sum_{\alpha}\hat{F}_{\alpha}\right)^{+}=\sum_{\alpha}\hat{F}_{\alpha}^{+}\,. \tag{2.30}$$

$$\left(k\hat{F}\right)^{+} = k^{*}\hat{F}^{+}. \tag{2.31}$$

$$\left(\hat{F}\hat{\Phi}\right)^{+} = \left(\hat{F}^{+}\right)\left(\hat{\Phi}^{+}\right). \tag{2.32}$$

Тому легко сформулювати загальне правило, згідно з яким, співвідношення записані в одному просторі можуть бути записані (трансформовані) як співвідношення для спряженого простору (для «кет»простору спряженим є «бра»-простір):

1. Замінюємо всі числа на спряжені до них числа.
2. Замінюємо всі оператори на співвідносні їм оператори за дією + (транспонування із послідуючим спряженням).
3. Обертаємо спосіб запису з європейського на арабський (або навпаки).

Приклад: нехай маємо деяке співвідношення записане для «кет»-простору

$$f\left(\{k_\alpha\},\{\hat{F}_\beta\},\{|\varphi\rangle_\gamma\}\right),$$

$\alpha, \beta, \gamma \in N$; $\{k_\alpha\} \in P$ – множина абстрактних чисел; $\{|\varphi\rangle_\gamma\}$ – множина векторів, які належать «кет»-простору; $\{\hat{F}_\beta\}$ – множина операторів, які діють у «кет»-просторі; f – функція від вказаних вище операторів.

Тоді співвідношення спряжене до цього рівняння (в «бра»-просторі) матиме вигляд:

$$\psi\left(\{\langle\varphi|_\gamma\},\{\hat{F}_\beta^{+}\},\{k_\alpha^{*}\}\right):$$

$$f\left(\{k_\alpha\},\{\hat{F}_\beta\},\{|\varphi\rangle_\gamma\}\right) = \psi\left(\{\langle\varphi|_\gamma\},\{\hat{F}_\beta^{+}\},\{k_\alpha^{*}\}\right). \tag{2.33}$$

де $\{\langle\varphi|_\gamma\}$ – множина «бра» - векторів; $\{\hat{F}_\beta^{+}\}$ – множина операторів, які діють у «бра»-просторі; $\{k_\alpha^{*}\}$ – множина деяких комплексних чисел (можливо абстрактних) з деякого поля P^{*} (можливо абстрактного).

Ще раз випишемо означення операторів, які діють в «кет»- та «бра»просторах (дивись (2.10) та (2.19)):

$$\hat{F}|\varphi\rangle = |\psi\rangle. \qquad (2.10)$$

$$\langle\psi| = \langle\varphi|\hat{F}^{+}. \qquad (2.19)$$

помножимо (2.10) праворуч на $\langle\psi|$, а (2.19) праворуч на $|\psi\rangle$.

Тоді маємо:

$$\langle\psi|\hat{F}|\varphi\rangle = \langle\psi||\psi\rangle. \qquad (2.10А)$$

$$\langle\psi||\psi\rangle = \langle\varphi|\hat{F}^{+}|\psi\rangle, \qquad (2.19А)$$

де

$$\langle\psi|\hat{F}|\varphi\rangle = \langle\psi|\left(\hat{F}|\varphi\rangle\right). \qquad (2.34)$$

$$\langle\varphi|\hat{F}^{+}|\psi\rangle = \left(\langle\varphi|\hat{F}^{+}\right)|\psi\rangle. \qquad (2.35)$$

Умовою ермітового спряження операторів в «кет»- та «бра»-просторах є рівність виразів (3.10А) та (3.19А):

$$\langle\psi|\hat{F}|\varphi\rangle = \langle\varphi|\hat{F}^{+}|\psi\rangle. \qquad (2.36)$$

Причому, якщо $\hat{F} = \hat{F}^{+} \Rightarrow \hat{F}$ – називається ***ермітовим оператором***.

Легко бачити, що якщо замість «кет»- і «бра»-вектора використовувати функції у гільбертовому просторі, то умови ермітовості операторів переходять у ті, які ми сформулювали у курсі атомної фізики.

Означення. *Два довільних базиси один у «кет»-просторі, а інший у «бра»-просторі, тобто базиси*

$$|e_1\rangle,\ |e_2\rangle,\ \ldots,\ |e_n\rangle;$$
$$\langle e_1|,\ \langle e_2|,\ \ldots,\ \langle e_n|;$$

називаються спряженими або узгодженими базисами.

Означення. *Операторне рівняння на власні значення та власні функції в «кет»-просторі має вигляд*

$$\hat{F}|\varphi\rangle = \lambda|\varphi\rangle, \qquad (2.37)$$

де λ – власне значення оператора $\hat{F}$, φ – власна функція, яка належить цьому власному значенню.

Операторне рівняння на власні значення та власні функції в «бра»просторі має вигляд

$$\langle\varphi|\lambda^* = \langle\varphi|\hat{F}^+. \qquad (2.38)$$

За пропозицією Дірака власні значення позначаються тією ж буквою, що і «ім'я» вектора, тому (2.37) і (2.38) в позначеннях Дірака мають вигляд:

$$\hat{F}|\varphi\rangle = \varphi|\varphi\rangle. \qquad (2.37')$$

$$\langle\varphi|\varphi = \langle\varphi|\hat{F}^+. \qquad (2.38')$$

2.7. Властивість одиничного оператора

Як вже зазначалось довільний вектор може бути представлений через базиси свого простору. Раніше було показано, що для «кет»-вектора його компоненти (координати) виражаються формулою

$$\psi_j = \langle\vec{e}_j||\psi\rangle. \qquad (2.39)$$

Тобто, *j*–компонента (координата) «кет»-вектора дорівнює скалярному добутку *j*–орта «бра»-простору на «кет»-вектор. Тому сам «кет»-вектор можна записати як

$$|\psi\rangle = \sum_{k=1}^{n}|\vec{e}_k\rangle\langle\vec{e}_k||\psi\rangle. \qquad (2.40)$$

Подіємо на ψ одиничним оператором. Тоді

$$\hat{I}|\psi\rangle = |\psi\rangle \overset{(2)}{=} \sum_{k=1}^{n}|\vec{e}_k\rangle\langle\vec{e}_k||\psi\rangle.$$

$$I = \sum_{k=1}^{n}|\vec{e}_k\rangle\langle\vec{e}_k| \qquad (2.41)$$

є умовою повноти базису.

Аналогічно для «бра»-простору маємо

$$\psi_j^* = \langle\psi||\vec{e}_j\rangle, \qquad (2.42)$$

тобто *j*–компонента «бра»-вектора дорівнює скалярному добутку «бра»-вектора на *j*–орт «бра»-простору. Тоді сам «бра»-вектор можна представити у вигляді

$$\left\langle \psi \right| = \sum_{k=1}^{n} \left\langle \psi \right\| \vec{e}_k \left\rangle \right\langle \vec{e}_k \right|. \tag{2.43}$$

$$\left\langle \psi \right| \hat{I}^{+} = \left\langle \psi \right| \overset{(5)}{=} \sum_{k=1}^{n} \left\langle \psi \right\| \vec{e}_k \left\rangle \right\langle \vec{e}_k \right|.$$

$$\hat{I}^{+} = \sum_{k=1}^{n} \left| \vec{e}_k \right\rangle \left\langle \vec{e}_k \right| = \hat{I}.$$

$$\hat{I}^{+} = \hat{I}. \tag{2.44}$$

Висновок. ***Одиничний оператор в будь-якому просторі не змінює своєї форми.***

2.8. Представлення лінійних ермітових операторів матрицями

Нехай $\hat{F}$ – лінійний ермітовий оператор (ЛЕО), який діє у «кет»-просторі, тоді за означенням:

$$\hat{F} \left| \psi \right\rangle \overset{df}{=} \left| \varphi \right\rangle. \tag{2.45}$$

Помножимо праву і ліву частину (2.45) зліва на $\left\langle \vec{e}_j \right|$ – базисний вектор

$$\left\langle \vec{e}_j \right| \hat{F} \left| \psi \right\rangle = \left\langle \vec{e}_j \right| \hat{F}\hat{I} \left| \psi \right\rangle = \left\langle \vec{e}_j \right| \hat{F} \sum_{k=1}^{n} \left| \vec{e}_k \right\rangle \left\langle \vec{e}_k \right\| \psi \right\rangle = \sum_{k=1}^{n} \left\langle \vec{e}_j \right| \hat{F} \left| \vec{e}_k \right\rangle \left\langle \vec{e}_k \right\| \psi \right\rangle = \sum_{k=1}^{n} \left\langle \vec{e}_j \right| \hat{F} \left| e_k \right\rangle \psi_k .$$

Як бачимо, останній вираз для довільних *j* і *k* дає n^2 скалярних добутків, які можна записати у вигляді матриці розміром $n \times n$ з елементами

$$\forall\, j, k : \left\langle \vec{e}_j \right| \hat{F} \left| \vec{e}_k \right\rangle = \left(F \right)_{jk}. \tag{2.46}$$

Бачимо, що кожному лінійному ермітовому оператору можна поставити у відповідність у деякому базисі квадратну матрицю розміром $n \times n$, елементи якої визначимо з формули (2.46). Це й буде матричним представленням лінійного ермітового оператора в «кет»-просторі.

Візьмемо ЛЕО $\hat{F}^{+}$ в «бра»-просторі. Тоді за означенням

$$\left\langle \psi \right| \hat{F}^{+} \overset{df}{=} \left\langle \varphi \right|. \tag{2.47}$$

Помножимо праву і ліву частину (3.47) справа *j* «кет»-орт:

$$\left\langle \psi \right| \hat{F}^{+} \left| \vec{e}_j \right\rangle = \left\langle \psi \right| \hat{F}^{+} \hat{I}^{+} \left| \vec{e}_j \right\rangle \overset{(6.44)}{=} \left\langle \psi \right| \hat{I} \hat{F}^{+} \left| \vec{e}_j \right\rangle \overset{(6.41)}{=} \left\langle \psi \right| \sum_{k=1}^{n} \left| \vec{e}_k \right\rangle \left\langle \vec{e}_k \right| \hat{F}^{+} \left| \vec{e}_j \right\rangle =$$

$$= \sum_{k=1}^{n} \left\langle \psi \middle| \middle| \vec{e}_k \right\rangle \left\langle \vec{e}_k \right| \hat{F}^{+} \left| \vec{e}_j \right\rangle \overset{(6.42)}{=} \sum_{k=1}^{n} \psi_k^{*} \left\langle \vec{e}_k \right| \hat{F}^{+} \left| \vec{e}_j \right\rangle.$$

Легко бачити, що конструкція $\left\langle \vec{e}_k \right| \hat{F}^{+} \left| \vec{e}_j \right\rangle$ дає матричні елементи.

Використаємо одну з властивостей скалярного добутку

$$\left. \begin{array}{l} \left\langle \vec{e}_k \right| \hat{F}^{+} \left| \vec{e}_j \right\rangle = \left(F^{+} \right)_{kj} \\ \left\langle \vec{e}_j \right| \hat{F} \left| \vec{e}_k^{*} \right\rangle = \left(F \right)_{jk}^{*} \end{array} \right| \tag{2.48}$$

Отримали

$$\left(F^{+} \right)_{kj} = \left(F \right)_{jk}^{*}. \tag{2.49}$$

Висновок. ***Кожному лінійному оператору в «бра»-просторі відповідає квадратна матриця розмірами*** $n \times m$***, елементи якої обчислюються за правилом (2.48). Ця матриця називається матрицею лінійного оператора у «бра»-просторі.***

2.9. Представлення нульового і одиничного оператора в «кет»- та «бра»-просторах

2.9.1. «Кет»-простір

З (3.46) та за означенням одиничного оператора відразу маємо

$$\left(I \right)_{ij} = \left\langle \vec{e}_i \right| \hat{I} \left| \vec{e}_j \right\rangle = \left\langle \vec{e}_i \middle| \middle| \vec{e}_j \right\rangle = \delta_{ij}. \tag{2.50}$$

А отже

$$\hat{I} \overset{(6.50)}{\leftrightarrow} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}. \tag{2.51}$$

Тобто

$$\left(\Theta\right)_{ij} \overset{(6.46)}{=} \left\langle \vec{e}_i \middle| \hat{\Theta} \middle| \vec{e}_j \right\rangle = \left\langle \vec{e}_i \middle\| \Theta \right\rangle = \Theta .$$

Таким чином

$$\hat{\Theta} = \begin{pmatrix} 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}. \tag{2.52}$$

2.9.2. «Бра»-простір

З (3.46) та за означенням одиничного оператора відразу маємо

$$\left(\hat{I}^{+}\right)_{ij} \overset{(6.44,6.51)}{=} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}. \tag{2.53}$$

Тобто

$$\left(\Theta^{+}\right)_{ij} \overset{(6.46)}{=} \left\langle \vec{e}_i \middle| \hat{\Theta}^{+} \middle| \vec{e}_j \right\rangle = \left\langle \Theta \middle\| \vec{e}_j \right\rangle = \Theta .$$

А отже

$$\left(\Theta^{+}\right)_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}. \tag{2.54}$$

Виходячи з (2.53), (2.54) , маємо

$$\hat{\Theta} = \hat{\Theta}^{+} . \tag{2.55}$$

2.10. Властивості матриць лінійних операторів

2.10.1. «Кет»-простір

Нехай маємо оператор $\hat{F}$, який є сумою двох інших лінійних операторів, тоді цей оператор сам лінійний

$$\hat{F} = \hat{F}_1 + \hat{F}_2 \overset{(6.46)}{\Rightarrow}$$

$$\left\langle \vec{e}_j \middle| \left(\hat{F}_1 + \hat{F}_2 \right) \middle| \vec{e}_k \right\rangle = \left\langle \vec{e}_j \middle| \hat{F}_1 \middle| \vec{e}_k \right\rangle + \left\langle \vec{e}_j \middle| \hat{F}_2 \middle| \vec{e}_k \right\rangle = \left(F_1\right)_{jk} + \left(F_2\right)_{jk} \Rightarrow$$

$$\left(F\right)_{jk} = \left(F_1\right)_{jk} + \left(F_2\right)_{jk}. \tag{2.56}$$

Висновок. ***В «кет»-просторі сумі лінійних операторів відповідає квадратна матриця, яка дорівнює сумі елементів квадратних матриць тих же розмірів, які відповідають лінійним операторам згадуваної суми.***

$$\alpha\hat{F}\ \left(\alpha \in C\right):\ \left(\alpha F\right)_{jk} \overset{(8)}{=} \left\langle \vec{e}_j \middle| \alpha\hat{F} \middle| \vec{e}_k \right\rangle = \alpha \left\langle \vec{e}_j \middle| \hat{F} \middle| \vec{e}_k \right\rangle = \alpha \cdot \left(F\right)_{jk}. \tag{2.57}$$

Висновок. ***В «кет-просторі лінійному оператору (ЛО), який дорівнює добутку деякого комплексного числа на лінійний оператор відповідає квадратна матриця розмірами*** $n\times$***, яка отримана з квадратної матриці, яка відповідає ЛО множенням всіх її елементів на це ж комплексне число.***

Розглянемо лінійний оператор $\hat{F}$, який дорівнює добутку $\hat{F} = \hat{F}_1\hat{F}_2$. Такий оператор буде лінійним, отже для нього:

$$\left(F\right)_{jk} = \left\langle \vec{e}_j \middle| \hat{F}_1\hat{F}_2 \middle| \vec{e}_k \right\rangle = \left\langle \vec{e}_j \middle| \hat{F}_1\hat{F}_2{}^{I} \middle| \vec{e}_k \right\rangle \overset{(6.41)}{=} \left\langle \vec{e}_j \middle| \hat{F}_1\hat{F}_2 \sum_{l=1}^{n} \middle| \vec{e}_l \right\rangle \left\langle \vec{e}_l \middle\| \vec{e}_k \right\rangle =$$

$$= \sum_{l=1}^{n} \left\langle \vec{e}_j \middle| \hat{F}_1\hat{F}_2 \middle| \vec{e}_l \right\rangle \left\langle \vec{e}_l \middle\| \vec{e}_k \right\rangle = \sum_{l=1}^{n} \left\langle \vec{e}_j \middle| \hat{F}_1 \middle| \vec{e}_l \right\rangle \left\langle \vec{e}_l \middle| \hat{F}_2 \middle| \vec{e}_k \right\rangle =$$

$$= \sum_{l=1}^{n} \left(F_1\right)_{jk} \left(F_2\right)_{jk}. \tag{2.57 a}$$

Висновок. ***Добутку лінійних операторів у «кет» просторі відповідають матриці розмірами*** $n\times n$***, які складаються з квадратних матриць розмірами*** $n \times n$***, які відповідають в цьому ж просторі кожному оператору добутку, шляхом сумування всіх можливих попарних добутків цих матриць.***

2.10.2. «Бра»-простір

Легко переконатись, що у «бра»-просторі мають місце властивості, які зазначені вище в підпункті а) для «кет»-простору (самостійно).

Нехай маємо оператор $\hat{F}^{+}$, який є сумою двох лінійних операторів, тоді цей оператор сам лінійний

$$\hat{F}^{+}=\hat{F}_1^{+}+\hat{F}_2^{+}\overset{(6.48)}{\Rightarrow}$$

$$\langle\vec{e}_k|\left(\hat{F}_1^{+}+\hat{F}_2^{+}\right)|\vec{e}_j\rangle=\langle\vec{e}_k|\hat{F}_1^{+}|\vec{e}_j\rangle+\langle\vec{e}_k|\hat{F}_2^{+}|\vec{e}_j\rangle=\left(F_1^{+}\right)_{kj}+\left(F_2^{+}\right)_{kj}\Rightarrow$$

$$F_{kj}^{+}=\left(F_1^{+}\right)_{kj}+\left(F_2^{+}\right)_{kj}. \tag{2.58}$$

Висновок. ***В «бра»-просторі сумі ЛО відповідає квадратна матриця, яка дорівнює сумі елементів квадратних матриць тих же розмірів, які відповідають лінійним операторам заданої суми.***

$$\hat{F}^{+}\alpha\left(\alpha\in C\right):$$

$$\left(F^{+}\alpha\right)_{kj}\overset{(6.48)}{=}\langle\vec{e}_k|\hat{F}^{+}\alpha|\vec{e}_j\rangle=\langle\vec{e}_k|\hat{F}^{+}|\vec{e}_j\rangle\alpha=\left(F^{+}\right)_{kj}\alpha. \tag{2.59}$$

Висновок. ***В «бра»-просторі ЛО, який дорівнює добутку деякого комплексного числа на ЛО відповідає квадратна матриця, розмірами $n\times n$ яку отримуємо з квадратної матриці, яка відповідає ЛО множенням всіх її елементів на це комплексне число.***

Розглянемо ЛО $\hat{F}^{+}$ який дорівнює добутку

$$\hat{F}^{+}=\hat{F}_1^{+}\cdot\hat{F}_2^{+}\Rightarrow$$

$$\Rightarrow\left(F^{+}\right)_{kj}\overset{(6.48)}{=}\langle\vec{e}_k|\hat{F}_1^{+}\hat{F}_2^{+}|\vec{e}_j\rangle=\langle\vec{e}_k|\hat{F}_1^{+}\hat{F}_2^{+}\hat{I}^{+}|\vec{e}_j\rangle=\langle\vec{e}_k|\hat{I}\hat{F}_1^{+}\hat{F}_2^{+}|\vec{e}_j\rangle=$$

$$=\langle\vec{e}_k|\hat{F}_1^{+}\hat{F}_2^{+}\sum_{e=1}^{n}|\vec{e}_e\rangle\langle\vec{e}_e||\vec{e}_j\rangle=\sum_{e=1}^{n}\langle\vec{e}_k|\hat{F}_1^{+}\hat{F}_2^{+}|\vec{e}_e\rangle\langle\vec{e}_e||\vec{e}_j\rangle=\sum_{e=1}^{n}\langle\vec{e}_k|\hat{F}_1^{+}|\vec{e}_e\rangle\langle\vec{e}_e|\hat{F}_2^{+}|\vec{e}_j\rangle=$$

$$=\sum_{e=1}^{n}\left(F_1^{+}\right)_{kj}\left(F_2^{+}\right)_{kj}. \tag{2.60}$$

Висновок. ***Добуток ЛО у «бра-просторі відповідає матриці розмірами $n\times n$, яка складається з квадратних матриць розмірами $n\times n$, які відповідають в цьому ж просторі кожному оператору добутку, шляхом сумування всіх можливих попарних добутків цих матриць.***

2.11. Представлення ЛЕО у власному базисі «кет»-простору

Як відомо рівняння на власні значення і власні функції деякого оператора в «кет»-просторі має вигляд

$$\hat{F}\left|\psi\right\rangle = \psi \cdot \left|\psi\right\rangle . \tag{2.61}$$

Використавши повноту простору останньому рівнянню можна надати іншої форми

$$\hat{F}\left|\psi\right\rangle = \psi \odot \hat{I}\left|\psi\right\rangle ;$$

$$\hat{F}\left|\psi\right\rangle = \theta\psi \odot \hat{I}\left|\psi\right\rangle = \left|\theta\right\rangle .$$

Так як оператори лінійні, то останнє рівняння можна записати у вигляді

$$\hat{F}\left|\psi\right\rangle \oplus \psi \odot \left(-\hat{I}\right)\left|\psi\right\rangle = \left|\theta\right\rangle ;$$

$$\left(\hat{F} \oplus \left(-\hat{I}\right)\psi\right)\left|\psi\right\rangle = \left|\theta\right\rangle . \tag{2.62}$$

Розв'язавши «кет»-операторне рівняння (2.62) ми можемо знайти власні значення, а також власні вектори, які відповідають цим власним значенням $\left\{\psi_j\right\}, \left\{\left|\psi\right\rangle_k\right\}$.

Легко переконатися в тому, що вектор $\alpha \odot \left|\psi\right\rangle$ є також власним вектором оператора $\hat{F}$ якщо ψ є його власним вектором. Для цього підставимо $\alpha \odot \left|\psi\right\rangle$ в (3.61):

$$\hat{F}\left(\alpha \odot \left|\psi\right\rangle\right) = \alpha \odot \hat{F}\left|\psi\right\rangle = \alpha \odot \psi \odot \left|\psi\right\rangle = \psi \odot \left(\alpha \odot \left|\psi\right\rangle\right),$$

бачимо, що $\alpha \odot \left|\psi\right\rangle$ – є власним вектором оператора $\hat{F}$.

Запишемо «кет»-операторне рівняння (2.61) для двох власних векторів ψ_1 і ψ_2

$$\begin{aligned}
&\hat{F}\left|\psi_1\right\rangle = \psi_1 \odot \left|\psi_1\right\rangle \quad \left|\times\left\langle\psi_2\right|\right. ;\\
&\hat{F}\left|\psi_2\right\rangle = \psi_2 \odot \left|\psi_2\right\rangle \quad \left|\times\left\langle\psi_1\right|\right. ;\\
&\left\langle\psi_2\right|\hat{F}\left|\psi_1\right\rangle = \left\langle\psi_2\right| \odot \psi_1 \odot \left|\psi_1\right\rangle ;\\
&\left\langle\psi_1\right|\hat{F}\left|\psi_2\right\rangle = \left\langle\psi_1\right| \odot \psi_2 \odot \left|\psi_2\right\rangle .
\end{aligned} \tag{*}$$

Нехай $\hat{F}$ – ермітовий ($\hat{F}^{+} = \hat{F}$), тоді друге рівняння перепишемо у вигляді:

$$\left\langle \psi_2 \middle| \hat{F} \middle| \psi_1 \right\rangle = \left\langle \psi_2 \middle| \square\ \psi_2 \middle| \psi_1 \right\rangle . \tag{**}$$

Віднімемо рівності (*) та (**)

$$\Theta = \left\langle \psi_2 \middle\| \psi_1 \right\rangle \left(\psi_1 + \left(-\psi_2 \right) \right);$$

$$\left| \psi_1 \right\rangle \neq \left| \psi_2 \right\rangle, \text{ тоді} \Rightarrow \psi_1 \neq \psi_2 \Rightarrow \left\langle \psi_2 \middle\| \psi_1 \right\rangle = \Theta .$$

Висновок. ***Власні значення оператора $\hat{F}$ ортогональні між собою, якщо власні вектори оператора не рівні, тобто якщо немає виродження.***

Можна ввести норму «кет»-векторів

$$\left\| \psi \right\| = \sqrt{\left\langle \psi \middle\| \psi \right\rangle} . \tag{2.63}$$

Таким чином, всі власні вектори лінійного оператора в «кет»-просторі можна нормувати і у відсутності виродження всі нормовані вектори будуть ортогональні між собою. Тобто, тоді ми отримаємо ортонормовану систему власних операторів вектора $\hat{F}$:

$$\left\{ \frac{\left| \psi \right\rangle}{\left\| \psi \right\|} \right\}_i$$

Покажемо, що кількість векторів у вказаній системі дорівнює *n* (*i = n)*. Для цього помножимо рівняння (2.61) на один з базисних векторів $\left\langle e_j \right|$:

$$\left\langle e_j \middle| \hat{F} \middle| \psi \right\rangle = \left\langle e_j \middle| \square\ \psi \square \middle| \psi \right\rangle ;$$

$$\left\langle e_j \middle| \hat{F}\hat{I} \middle| \psi \right\rangle = \left\langle e_j \middle| \hat{F} \sum_{i=1}^{n} \middle| e_i \right\rangle \left\langle e_i \middle\| \psi \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \left\langle e_j \middle| \hat{F} \middle| e_i \right\rangle \left\langle e_i \middle\| \psi \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \left(F \right)_{ji} \psi_i =$$

$$= \left\langle e_j \middle| \square\ \psi \square \middle| \psi \right\rangle = \psi \square \left\langle e_j \middle\| \psi \right\rangle = \psi \square\ \psi_j ;$$

$$\sum_{i=1}^{n} \left(F \right)_{ji} \psi_i \square\ \psi \square\ \psi_j = \theta , \tag{2.64}$$

що є системою *n*, лінійних однорідних рівнянь.

З курсу алгебри відомо, що ненульові розв’язки системи рівнянь (2.64) отримується тоді, коли детермінант всієї системи дорівнює нулю. Так як цей детермінант має розміри $n \times n$, то з рівності нулю детермінанту, слідує рівність нулю рівняння n-го степеня відносно власного значення ψ. Якщо відсутнє виродження, то таке рівняння згідно із основною теоремою алгебри має n коренів, цим і доводиться, що у відсутності виродження лінійний оператор в «кет»-просторі має n власних векторів.

З цього та попереднього слідує, що у відсутності виродження власних значень лінійного ермітового оператора в «кет»-просторі, його власні вектори утворюють в цьому просторі базис. Такий базис називається *природнім базисом* для лінійного оператора $\hat{F}$ в «кет»-просторі.

Знайдемо вигляд лінійного ермітового оператора в матричному представленні по власному базису в «кет»-просторі.

Маємо

$$\left\langle \psi_j \left| \hat{F} \right| \psi_k \right\rangle = \left(F \right)_{jk},$$

де $\left\langle \psi_j \right| \left| \psi_i \right\rangle$ власні значення F.

$$\left\langle \psi_j \left| \hat{F} \right| \psi_k \right\rangle = \left\langle \psi_j \right| \cdot \psi_k \cdot \left| \psi_k \right\rangle = \psi_k \cdot \left\langle \psi_j \right\| \psi_k \right\rangle = \psi_k \cdot \delta_{jk};$$

$$\left(F \right)_{jk} = \psi_k \cdot \delta_{jk}. \tag{2.65}$$

Із (2.65) слідує , що таким представленням буде діагональна матриця розмірами $n \times n$, у якої на головній діагоналі знаходяться власні значення ψ, а всі інші дорівнюють нулю, тобто матриця виду

$$\begin{pmatrix} \psi_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \psi_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \psi_n \end{pmatrix} = \left(F \right)_{jk}. \tag{2.65'}$$

Якщо ж деякі власні значення оператора $\hat{F}$ вироджені, то, як це вже зазначалося в курсі атомної фізики, завжди з вироджених значень можна скласти ортонормовану систему за допомогою процесу Грама – Шмідта.

Дійсно, нехай власне значення ψ_k – F-кратно вироджене, тобто

$$\psi_k : \left| \psi_{k1} \right\rangle, \left| \psi_{k2} \right\rangle, \dots, \left| \psi_{kf} \right\rangle.$$

Організуємо процес

$$1)\ \frac{\left|\psi_{k1}\right\rangle}{\left\|\left|\psi_{k1}\right\rangle\right\|}=\left|\psi_{k1}^{(0)}\right\rangle;$$

$$2)\ \left|\psi_{k2}\right\rangle=\left|\psi_{k2}\right\rangle\Theta\left\langle\vec{e}_1\right|\left|\psi_{k2}\right\rangle;$$

$$\frac{\left|\psi_{k2}\right\rangle}{\left\|\left|\psi_{k2}\right\rangle\right\|}=\left|\psi_{k2}^{(0)}\right\rangle;$$

$$3)\ \left|\psi_{k3}\right\rangle=\left|\psi_{k3}\right\rangle\Theta\left\langle\vec{e}_2\right|\left|\psi_{k3}\right\rangle\Theta\left\langle\vec{e}_1\right|;$$

$$\frac{\left|\psi_{k3}\right\rangle}{\left\|\left|\psi_{k3}\right\rangle\right\|}=\left|\psi_{k3}^{(0)}\right\rangle.$$

……………………..

$$\left|\psi_{kf}\right\rangle=\left|\psi_{kf}\right\rangle\Theta\sum_{l=1}^{f}\left\langle\vec{e}_l\right|\left|\psi_{kf}\right\rangle;$$

$$\frac{\left|\psi_{kf}\right\rangle}{\left\|\left|\psi_{kf}\right\rangle\right\|}=\left|\psi_{kf}^{(0)}\right\rangle.$$

$$\left\{\left|\psi_{kt}\right\rangle\right\}\Big|_1^f\to\left\{\left|\varphi_{kt}^{(0)}\right\rangle\right\}\Big|_1^f.$$

Такій процес врешті-решт дає нам ортонормовану систему векторів.

Висновок. ***Таким чином, в будь-якому випадку в «кет»-просторі власні вектори лінійного ермітового оператора можуть бути перетворені в ортонормовану систему векторів, тому його власні вектори завжди утворюють базис (власний базис оператора).***

2.12. Представлення ЛЕО у власному базисі «бра»-простору

Використовуючи раніше сформульоване правило, яке ґрунтується на тому, що при переході від формалізму «кет»-простору до «бра»-простору необхідно:

1) Всі «кет»-вектори замінити на «бра»-вектори і навпаки.
2) Всі оператори замінити на спряжені оператори.
3) Всі числа замінити на комплексно спряжені числа.

Тому враховуючи це правило, а також розвинений вище «кет»-формалізм ми з легкістю можемо записати відповідні співвідношення, що стосуються власних значень, власних функцій та представлення ЛЕО в «бра»-просторі та у власному «бра»-базисі.

Запишемо «бра»-операторне рівняння на власні значення та власні функції деякого лінійного ермітового оператора F:

$$\hat{F}^{+} = \hat{F}\,; \tag{2.66}$$

$$\langle\psi|\square\ \psi^{*} = \langle\psi|\hat{F}\,. \tag{2.67}$$

Звідси, використавши повноту останнього виразу, перепишемо його у вигляді

$$\langle\psi|\hat{I}\square\ \psi^{*} = \langle\psi|\hat{F}\,;$$
$$\langle\theta| = \langle\psi|\hat{I}\square\ \psi^{*}\hat{\theta} = \langle\psi|\hat{F}\,.$$

Так як оператори лінійні, то останню формулу перепишемо у вигляді

$$\langle\theta| = \langle\psi|\left(-\hat{I}\right)\square\ \psi^{*} \oplus \langle\psi|\hat{F}\,;$$
$$\langle\theta| = \langle\psi|\left(\psi^{*}\left(-\hat{I}\right)\oplus\hat{F}\right).$$

Розв’язавши бра-операторне рівняння ми маємо знайти власні значення, а також власні вектори, які відповідають цим власним значенням $\{\psi_j\}$, $\{\langle\psi|_k\}$ (якщо немає виродження $j = k$; якщо є виродження $j < k$).

Легко переконатися в тому, що вектор $\langle\psi|\square\ \alpha$ є також власним вектором оператора $\hat{F}$, якщо ψ є його власним вектором:

$$\langle\psi|\square\ \psi^{*} = \langle\psi|\square\ \psi^{*}\square\ \alpha = \langle\psi|\hat{F}\square\ \alpha = \left(\langle\psi|\square\ \alpha\right)\hat{F}\,,$$

бачимо, що $\langle\psi|\square\ \alpha$ – є власним вектором оператора $\hat{F}$.

Запишемо «бра»-операторне рівняння для двох векторів ψ_1^{*} і ψ_2^{*}, тоді

$$\langle\psi_1|\hat{F} = \langle\psi_1|\square\ \psi_1^{*} \quad \Big|\times|\psi_2\rangle;$$
$$\langle\psi_2|\hat{F} = \langle\psi_2|\square\ \psi_2^{*} \quad \Big|\times|\psi_1\rangle;$$
$$\langle\psi_1|\hat{F}|\psi_2\rangle = \langle\psi_1|\square\ \psi_1^{*}\square\ |\psi_2\rangle;$$
$$\langle\psi_2|\hat{F}|\psi_1\rangle = \langle\psi_2|\square\ \psi_2^{*}\square\ |\psi_1\rangle. \tag{2.68}$$

Нехай $\hat{F}$ – ермітовий, тобто $\hat{F}^{+} = \hat{F}$. Тоді друге рівняння перепишемо у вигляді

$$\langle \psi_1 | \hat{F} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \square \ \psi_2^* \square \ | \psi_2 \rangle . \qquad (2.69)$$

Віднімемо рівняння (*) від рівняння (**)

$$\Theta = \langle \psi_1 \| \psi_2 \rangle \left(\psi_1^* \square \ \left(-\psi_2^* \right) \right).$$

Висновок.

$$\langle \psi_1 | \neq \langle \psi_2 | \ \Rightarrow \ \psi_1^* \neq \psi_2^* \ \Rightarrow \ \langle \psi_1 \| \psi_2 \rangle = \Theta$$

це означає, що власні значення оператора $\hat{F}$ ортогональні між собою, якщо власні вектори оператора не рівні, тобто якщо немає виродження.

Можна ввести норму «бра»-векторів

$$\| \langle \psi | \| = \sqrt{ | \psi \rangle \langle \psi | } .$$

Таким чином, всі власні вектори лінійного оператора в «бра»-просторі можемо нормувати і у відсутності виродження всі нормовані вектори будуть ортогональні між собою, тобто отримуємо ортонормовану систему власних операторів вектора $\hat{F}$ виду

$$\left\{ \frac{\langle \psi |}{\| \langle \psi | \|} \right\}_i .$$

Покажемо, що кількість векторів у вказаній системі дорівнює n. Для цього помножимо рівняння на базисний вектор «кет»-простору $| \vec{e}_j \rangle$:

$$\langle \psi | \square \ \psi^* \square \ | \vec{e}_j \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \vec{e}_j \rangle ,$$

$$\langle \psi | \hat{I}\hat{F} | \vec{e}_j \rangle = \langle \psi | \sum_{i=1}^{n} | \vec{e}_i \rangle \langle \vec{e}_i | \hat{F} | \vec{e}_j \rangle = \sum_{i=1}^{n} \langle \psi \| \vec{e}_i \rangle \langle \vec{e}_i | \hat{F} | \vec{e}_j \rangle = \sum_{i=1}^{n} \left(F \right)_{ij} \psi_i^* =$$

$$= \langle \psi | \square \ \psi^* \square \ | \vec{e}_j \rangle = \langle \psi \| \vec{e}_i \rangle \square \ \psi^* = \psi^* \cdot \psi_j^* ;$$

$$\sum_{i=1}^{n} \left(F \right)_{ij} \psi_i^* \square \ \psi^* \square \ \psi_j^* = \Theta .$$

Вийшла система лінійних однорідних рівнянь.

Таких рівнянь є n штук. З курсу алгебри відомо, що ненульові розв'язки рівняння отримуємо тоді, коли детермінант всієї системи дорівнює нулю. Так як цей детермінант має розміри $n \times n$, то з рівності нулю детермінанту, слідує рівняння n-го степеня відносно власного значення ψ^*, якщо відсутнє виродження лінійного оператора в «бра»-простір і це рівняння має n власних векторів.

Висновок. ***У відсутності виродження власних значень лінійних ермітових операторів в «бра»-просторі, його власні вектори утворюють в цьому векторі базис, такий базис називається природнім базисом для лінійного оператора $\hat{F}$ в «бра»-просторі.***

Знайдемо вигляд лінійного ермітового оператора в матричному представленні по власному базисі в «бра»-просторі:

$$(F)_{kj} = \left\langle \psi_k \middle| \hat{F} \middle| \psi_j \right\rangle,$$

де $\left\langle \psi_k \right|; \left| \psi_j \right\rangle$ власні значення $\hat{F}$. Тоді

$$\left\langle \psi_k \middle| \hat{F} \middle| \psi_j \right\rangle = \left\langle \psi_k \right| \cdot \psi_j^* \cdot \left| \psi_j \right\rangle = \psi_j^* \cdot \left\langle \psi_k \right\| \left. \psi_j \right\rangle = \psi_j^* \cdot \delta_{kj};$$

$$(F)_{kj} = \delta_{kj} \cdot \psi_j^*.$$

Висновок. ***Представленням буде діагональна матриця розмірами*** $n \times n$ ***у якої на головній діагоналі знаходяться власні значення, всі інші дорівнюють нулю, тобто матриця виду***

$$(F)_{kj} = \begin{pmatrix} \psi_1^* & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \psi_2^* & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \psi_n^* \end{pmatrix}.$$

Якщо деякі власні значення оператора $\hat{F}$ вироджені, як це вже зазначалось в курсі атомної фізики, то завжди з вироджених значень можна скласти ортонормовану систему за допомогою процесу Грама-Шмідта.

А саме, нехай власне значення ψ_k^* – F-кратно вироджене, тобто

$$\psi_k^* : \left\langle \psi_{k1} \right|, \left\langle \psi_{k2} \right|, \dots, \left\langle \psi_{kf} \right|.$$

Організуємо процес Грама-Шмідта

$$1)\ \frac{\langle\psi_{k1}|}{\left\|\langle\psi_{k1}|\right\|}=\langle\psi_{k1}^{(0)}|;$$

$$2)\ \langle\psi_{k1}|=\langle\psi_{k2}||\vec{e}_1\rangle\Theta\langle\psi_{k2}|;$$

$$\frac{\langle\psi_{k2}|}{\left\|\langle\psi_{k2}|\right\|}=\langle\psi_{k2}^{(0)}|;$$

$$3)\ \langle\psi_{k3}|=\langle\psi_{k3}||\vec{e}_1\rangle\Theta\langle\psi_{k3}||\vec{e}_2\rangle\Theta;$$

$$\frac{\langle\psi_{k3}|}{\left\|\langle\psi_{k3}|\right\|}=\langle\psi_{k3}^{(0)}|.$$

……………………..

$$\langle\psi_{kf}|=\langle\psi_{kf}||\vec{e}_l\rangle\sum_{l=1}^{f=1}\Theta\langle\psi_{kf}|;$$

$$\frac{\langle\psi_{kf}|}{\left\|\langle\psi_{kf}|\right\|}=\langle\psi_{kf}^{(0)}|.$$

в результаті цього переходу ми перейшли до ортонормованої системи

$$\left\{\langle\varphi_{kt}^{(0)}|\right\}\Big|_1^f\leftarrow\left\{\langle\psi_{kt}|\right\}\Big|_1^f.$$

Висновок. ***Таким чином, в «бра»-просторі власні вектори лінійного ермітового оператора можуть бути перетворені в ортонормовану систему векторів, тому його власні вектори завжди утворюють базис (власний базис оператора.***

2.13. Загальна аксіоматична база «кінематики» квантової механіки

Аксіоматична база квантової механіки, яку ми розглядали в курсі атомної та ядерної фізики є лише частинним підходом до загальної схеми аксіоматики квантової механіки. Цей частинний підхід можна узагальнити. В результаті вийде загальний підхід до наукового напрямку пізнання природи – «квантова механіка».

Стани квантової системи задаються хвильовими функціями, які по суті є векторами у гільбертовому просторі. Якщо узагальнити поняття числового гільбертового простору на об’єкти які є абстрактними, то ***перша аксіома квантової механіки*** буде формулюватись наступним чином: *стани мікросистеми задаються «кет- векторами* $\{|\psi\rangle\}$ *в абстрактному «кет»-гільбертовому просторі.*

Так як принцип суперпозиції є фундаментальним законом природи, тому ми повинні його зберегти і в абстрактній аксіоматичній схемі квантової механіки, тому ***друга аксіома квантової механіки*** буде формулюватись таким чином:

Динамічним змінним співставляються лінійні абстрактні ермітові оператори, які діють на вектори в абстрактному «кет»-гільбертовому просторі.

Раніше ми встановили як аксіому наступний факт: деяка динамічна змінна квантової системи в стані, який описується хвильовою функцією ψ, може приймати тільки ті значення α, які отримуються, як розв'язок операторного рівняння на власні значення оператора, якій співставляється цій змінній з власною функцією, яка є функцією стану:

$$\exists\, \lambda : \hat{F}\psi = \lambda \cdot \psi \;\Rightarrow \{\lambda\}$$
$$\hat{F}\left|\psi\right\rangle = \psi \cdot \left|\psi\right\rangle .$$

Узагальнивши цю аксіому отримаємо наступну аксіому квантової механіки (***третя аксіома квантової механіки***):

абстрактна спостережувальна F може приймати тільки ті значення, які є розв'язком операторного рівняння відносно оператора, який співставлений цій спостережувальній і «кет»-вектора, який задає стан мікросистеми

$$\exists\, \psi :\; \hat{F}\left|\psi\right\rangle = \psi \cdot \left|\psi\right\rangle \Rightarrow \{\psi\} .$$

В загальному випадку однозначно не можна сказати, яке саме значення з множини ψ прийме спостережувальна, але можна вказати імовірності того, що спостережувальна прийме якесь конкретне значення

$$\omega(\psi_i) = \left|c_i\right|^2 = c_i c_i^* ,$$

c_i – коефіцієнти розкладу хвильової функції ψ за базисом «кет»-гільбертового простору.

Узагальнюючи цю аксіому на абстрактний гільбертовий простір зможемо сформулювати ***аксіому 4 квантової механіки*** наступним чином: *абстрактна імовірність того, що отримаємо значення ψ деякої спостережувальної F, є число яке знаходиться з рівності*

$$\omega_{|f\rangle}(f) = \left|\left\langle\psi\right|\left|f\right\rangle\right|^2 .$$

Умовою одночасного вимірювання значень двох спостережувальних є рівність нулю комутатора їх операторів

$$K\left(\hat{F}_1, \hat{F}_2\right) = 0 \ (\hat{F}_1\hat{F}_2 - \hat{F}_2\hat{F}_1 = \hat{0}).$$

Якщо ж комутатор не дорівнює нулю, то в загальному випадку, ми не можемо одночасно виміряти значення цих спостережувальних.

Наприклад, одночасно не можуть бути виміряні значення координати x і проекції імпульсу на цю координату. А тому

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar \ (\neq 0);$$
$$\left(\frac{\hbar}{i} = -i\hbar\right).$$

Аналогічно

$$\hat{y}\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{y} = i\hbar;$$
$$\hat{z}\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{z} = i\hbar.$$

Але

$$\hat{x}\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{x} = 0;$$
$$\ldots\ \ldots\ \ldots\ \ldots$$

Загальна формула

$$\left(\hat{x} \equiv \hat{x}_1; \hat{y} \equiv \hat{x}_2; \hat{z} \equiv \hat{x}_3\right);$$
$$\hat{x}_i\hat{p}_{xj} - \hat{p}_{xj}\hat{x}_i = i\hbar\delta_{ij}\hat{I}.$$

Узагальнюючи останнє рівняння на абстрактний «кет»-гільбертовий простір, отримаємо ***п'яту аксіому квантової механіки***: *одночасно / неодночасно можуть бути виміряні значення тих абстрактних спостережуваних, які задовольняють «кет»-операторному рівнянню в абстрактному гільбертовому просторі виду*

$$\hat{x}_i \square\ \hat{p}_{xj} - \hat{p}_{xj} \square\ \hat{x}_i = i\hbar\delta_{ij} \square\ \hat{I}.$$

При чому при $i = j$ значення динамічної змінної не можуть бути виміряні одночасно; а при при $i \neq j$ – можуть бути одночасно виміряні.

2.14. Деякі частинні наслідки розглянутих аксіом

Наслідок 1.

В курсі Атомної та ядерної фізики ми показали що для *x*, та p_x як спостережуваних виконується неозначеність Гейзенберга

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2};$$

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2};$$

$$\dots\ \dots\ \dots$$

Якщо *A* і *B* – деякі канонічно спряжені спостережувані, то

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Наслідок 2.

Теорема 1. *Середнє значення величини спостережуваної F в стані* $\left|\psi\right\rangle$ *знаходиться з формули*

$$\left\langle F \right\rangle_{|\psi\rangle} = \left\langle \psi \middle| \hat{F} \middle| \psi \right\rangle . \tag{2.70}$$

Дійсно, маємо наступний ланцюжок перетворень:

$$\left\langle F \right\rangle_{|\psi\rangle} = \sum_{i=1}^{n} f_i \left| \left\langle f \middle| \hat{F} \middle| \psi \right\rangle \right|^2 = \sum_{i=1}^{n} f_i \cdot \left\langle f_i \middle| \hat{F} \middle| \psi \right\rangle^* \left\langle f_i \middle| \hat{F} \middle| \psi \right\rangle =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} f_i \left\langle \psi \middle| \hat{F} \middle| f_i \right\rangle \left\langle f_i \middle| \hat{F} \middle| \psi \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \left\langle \psi \middle| \hat{F} \middle| f_i \right\rangle f_i \left\langle f_i \middle| \hat{F} \middle| \psi \right\rangle =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \left\langle \psi \middle| \hat{F} f_i \hat{I} \left\langle f_i \middle| \hat{F} \middle| \psi \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \left\langle \psi \middle| \hat{F} f_i \left\langle f_i \middle| \hat{F} \middle| \psi \right\rangle =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \left\langle \psi \middle| \hat{F} \middle| \psi \right\rangle = \left\langle \psi \middle| \hat{F} \middle| \psi \right\rangle . \blacktriangleright$$

Теорема 2. *Якщо мікросистема перебуває в стані, який є власним вектором оператора спостережуваної, то в цьому стані значення спостережуваної дорівнюють власному значенню цього оператора, який належить вказаному власному вектору*

$$\left|f\right\rangle:\ \hat{F}\left|f\right\rangle = f \cdot \left|f\right\rangle.$$
$$\left\langle F\right\rangle_{|f\rangle} = f\,.$$

Маємо:

$$\left\langle F\right\rangle_{|f\rangle} = \left\langle f\right|\hat{F}\left|f\right\rangle = \left\langle f\right|\cdot\ f \cdot \left|f\right\rangle = f \cdot \left\langle f\right|\cdot \left|f\right\rangle = f \cdot \left\|f\right\|^2 = f \cdot i = f\,.$$

Теорема 3. *Якщо виконуються умови теореми 2, то мікросистема завжди має (тобто з імовірністю 100 %) значенням спостережуваної F власне значення f, що відповідає власному вектору $\left|f\right\rangle$*

$$\forall i:\ f_i = f\,.$$

Доведемо, що середнє значення $\left\langle \Delta F^2\right\rangle_{|f\rangle} = \theta$. Маємо:

$$\left\langle \Delta F^2\right\rangle_{|f\rangle} = \left\langle F^2\right\rangle_{|f\rangle} - \left\langle F\right\rangle_{|f\rangle}^2 \overset{(1)}{=} \left\langle f\right|\hat{F}^2\left|f\right\rangle - \left(\left\langle f\right|\hat{F}\left|f\right\rangle\right)^2 =$$
$$= \left\langle f\right|\hat{F}\hat{F}\left|f\right\rangle - \left(\left\langle f\right|\cdot\ f \cdot \left|f\right\rangle\right)^2 = \left\langle f\right|\hat{F}f \cdot \left|f\right\rangle - \left(f \cdot \left\langle f\|f\right\rangle\right)^2 =$$
$$= f \cdot \left\langle f\right|\hat{F}\left|f\right\rangle - \left(f \cdot \left\|f\right\|^2\right)^2 = f \cdot \left\langle f\right|\cdot\ f \cdot \left|f\right\rangle - f^2 \cdot i =$$
$$= f^2 \cdot \left\|f\right\|^2 - f^2 = f^2 \cdot i - f^2 = f^2 - f^2 = \theta\,.$$

Цим ми довели достатню умову.

Доведемо тепер необхідну умову. Нехай

$$\left\langle \Delta F^2\right\rangle_{|f\rangle} = 0 \overset{(1)}{\Rightarrow} \left\langle \psi\right|\Delta F^2\left|\psi\right\rangle = \left\langle \psi\right|\Delta F \Delta F\left|\psi\right\rangle = 0 \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \Delta F\left|\psi\right\rangle = \left|\theta\right\rangle \Rightarrow \left(\hat{F} - \left\langle \Delta F\right\rangle_{|f\rangle}\hat{I}\right)\left|\psi\right\rangle = \left|\theta\right\rangle \Rightarrow$$
$$\hat{F}\left|\psi\right\rangle - \left\langle \Delta F\right\rangle_{|f\rangle}\hat{I}\left|\psi\right\rangle = \left|\theta\right\rangle \Rightarrow$$
$$\hat{F}\left|\psi\right\rangle = \left|\theta\right\rangle + \left\langle \Delta F\right\rangle_{|f\rangle}\hat{I}\left|\psi\right\rangle;$$
$$\hat{F}\left|\psi\right\rangle = \left\langle \Delta F\right\rangle_{|f\rangle}\hat{I}\left|\psi\right\rangle;$$
$$\left\langle \Delta F\right\rangle_{|f\rangle} = f\,;$$
$$\hat{F}\left|\psi\right\rangle = f \cdot \left|\psi\right\rangle \Rightarrow \left|\psi\right\rangle = \left|f\right\rangle.$$

Нехай $\mathcal{F}$ та $\mathcal{G}$ – деякі функції узагальнених імпульсів та координат

$$F\left(\{\tilde{p}, q\}_1^f\right),\ G\left(\{\tilde{p}, q\}_1^f\right).$$

Тоді класичними дужками Пуассона називають вираз

$$\left[\left|F,G\right|\right]=\sum_{\mu=1}^{f}\left(\frac{\partial F\left(\{\widetilde{p},q\}_1^f\right)}{\partial\widetilde{p}^{\mu}}\cdot\frac{\partial G\left(\{\widetilde{p},q\}_1^f\right)}{\partial q^{\mu}}-\frac{\partial F\left(\{\widetilde{p},q\}_1^f\right)}{\partial q^{\mu}}\cdot\frac{\partial G\left(\{\widetilde{p},q\}_1^f\right)}{\partial\widetilde{p}^{\mu}}\right). \qquad (2.71)$$

Квантовими дужками називають вираз

$$\left\{\left|\hat{F},\hat{G}\right|\right\}=\frac{i}{\hbar}\left(\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}\right)=\frac{i}{\hbar}\hat{k}\,. \qquad (2.72)$$

Так, як в загальному випадку ми точно не можемо встановити значення спостережуваних, то ми не зможемо описати і еволюцію цих значень, тому, в квантовій механіці можна цікавитись лише еволюцією середнього значення спостережуваної. Відповідне співвідношення для еволюції середнього значення є черговою аксіомою кантової механіки і першою аксіомою її динаміки.

2.15. Аксіома 6 квантової механіки

Еволюція середнього значення спостережуваної обчислюється за формулою:

$$\frac{d}{dt}\left\langle F\right\rangle_{|\psi\rangle}=\left\langle\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\right\rangle_{|\psi\rangle}\oplus\left\langle\left\{\hat{H},\hat{F}\right\}\right\rangle_{|\psi\rangle}. \qquad (2.73)$$

Означення. *Спостережувальна F є інтегралом руху мікросистеми, якщо її середнє значення з часом не змінюється, тобто, якщо F – інтеграл руху, то*

$$\frac{d}{dt}\left\langle F\right\rangle_{|\psi\rangle}=0. \qquad (2.74)$$

Більшість операторів квантової механіки явно від часу не залежать, тому майже для всіх практичних випадків

$$\left\langle\frac{\partial F}{\partial t}\right\rangle_{|\psi\rangle}=0.$$

Тоді умовою того, що динамічна змінна F є інтегралом руху є вимога

$$\left\langle \left\{ \hat{H}, \hat{F} \right\} \right\rangle_{|\psi\rangle} = 0;$$
$$\left\{ \hat{H}, \hat{F} \right\} = \hat{\theta} \Rightarrow$$
$$\hat{K} = \hat{\theta}.$$

Але ж остання умова зводиться до того, що оператор $\hat{F}$ спостережуваної f комутує з оператором $\hat{H}$ Гамільтона, а це в свою чергу означає, що значення спостережуваних можуть бути одночасно виміряні із значеннями енергії мікросистеми (п'ята аксіома квантової механіки).

Отже, довели теорему:

Коли оператор спостережуваної явно не залежить від часу, умова того, що спостережувана є інтегралом руху системи, є одночасно умовою можливого одночасного точного вимірювання значень спостережуваної та енергії системи.

Оператори деяких спостережуваних ми записували раніше:

$$\hat{x} = x;\ \hat{y} = y;\ \hat{z} = z;\ \hat{U} = U;\ \hat{t} = t;\ \hat{\vec{r}} = \vec{r};$$
$$\vec{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{r}};$$
$$\vec{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}.$$

За яким «рецептом» можна знайти оператор, який відповідає іншим спостережуваним? Відповідь на це дає наступна і остання аксіома квантової механіки.

2.16. Аксіома 7 квантової механіки

а) *Довільну спостережувану F можна представити у вигляді функції від координат мікрооб'єктів системи, імпульсів мікрооб'єктів системи, повної та потенціальної енергії частинок системи*

$$F\left(\{\vec{r}\}_i, \{\vec{p}\}_i, \{E\}_i, \{U\}_i, t\right). \tag{2.75}$$

б) *оператор спостережуваної є функцією від операторів параметрів вказаних в (б)*

$$\hat{F}\left(\{\hat{\vec{r}}\}_i, \{\hat{\vec{p}}\}_i, \{\hat{E}\}_i, \{\hat{U}\}_i, \hat{t}\right). \tag{2.76}$$

§ 3. КАРТИНИ (КАРТИ) КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

3.1. Шредінгерівська картина (карта) квантової механіки

В залежності від того, як змінюється в часі величина в рівнянні Шредінгера ми будемо мати різні картини (карти) квантової механіки тобто, картина (карта) квантової механіки – це погляд на те, які з величин залежать від часу в рівнянні Шредінгера.

В шредінгерівській картині (карті) квантової механіки припускається, що від часу залежать стани в системі, а оператори від часу не залежать. Покажемо, що тоді рівняння Шредінгера задовольняє аксіому 6. Маємо

$$\frac{d}{dt}\langle F\rangle_{|\psi\rangle}=\frac{d}{dt}\Big(\big\langle\psi(t)\big|\hat{F}\big|\psi(t)\big\rangle\Big)=$$

$$=\left\langle\psi(t)\left|\frac{d}{dt}\hat{F}\right|\psi(t)\right\rangle\oplus\left\langle\psi(t)\left|\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\right|\psi(t)\right\rangle\oplus\left\langle\psi(t)\left|\hat{F}\frac{\partial}{\partial t}\right|\psi(t)\right\rangle. \qquad (*)$$

Запишемо рівняння Шредінгера, та комплексно спряжене до нього

$$i\hbar\frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t}=\hat{H}|\psi(t)\rangle;$$

$$\frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t}=-\frac{i}{\hbar}\hat{H}|\psi(t)\rangle; \qquad (**)$$

$$\langle\psi(t)|(-i\hbar)\frac{\partial}{\partial t}=\langle\psi(t)|\hat{H};$$

$$\langle\psi(t)|\frac{\partial}{\partial t}=\langle\psi(t)|\frac{i}{\hbar}\hat{H}. \qquad (***)$$

Виконаємо наступний ланцюжок перетворень: ((**),(***)) $\Rightarrow$ (*). Тоді

$$\left\langle\psi(t)\left|\frac{i}{\hbar}\hat{H}\hat{F}\right|\psi(t)\right\rangle\oplus\left\langle\psi(t)\left|\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\right|\psi(t)\right\rangle\oplus\left\langle\psi(t)\left|\hat{F}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)\hat{H}\right|\psi(t)\right\rangle=$$

$$=\langle\psi(t)|\left(\frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}\hat{F}-\hat{F}\hat{H}\right)\right)\oplus\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}|\psi(t)\rangle\Rightarrow$$

$$\frac{d}{dt}\langle F\rangle_{|\psi\rangle}=\left\langle\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\right\rangle_{|\psi\rangle}\oplus\left\langle\left\{\hat{H},\hat{F}\right\}\right\rangle_{|\psi\rangle}.$$

Тобто, показали, що рівняння Шредінгера задовольняє умову аксіоми 6; отже, рівняння Шредінгера описує еволюцію систему з плином часу.

3.2. Гейзенбергівська картина (карта) квантової механіки

В цій картині припускається, що від часу залежать оператори динамічних змінних, а самі стани від часу не залежать. Тобто, в формулі для середнього значення спостережуваної в деякому квантовому стані, необхідно записати

$$\langle F\rangle_{|\psi\rangle} = \left\langle \psi \middle| \hat{F}(t) \middle| \psi \right\rangle. \tag{3.1}$$

Повторюючи попередні викладки легко бачити, що основним рівнянням квантової механіки в гейзенберівській картині буде наступне рівняння (яке описує еволюцію оператора динамічної змінної F):

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}\right) \oplus \frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}(t)\hat{F}(t) - \hat{F}(t)\hat{H}(t)\right). \tag{3.2}$$

Рівняння (3.2) є основним рівнянням квантової механіки в картині (карті) Гейзенберга.

В (2) $\frac{d\hat{F}}{dt}$ – похідна від оператора $\hat{F}$ динамічної змінної, в той час, як $\frac{\partial \hat{F}}{\partial t}$ – це оператор, який співставляється частинній похідній від динамічної змінної $\hat{F}$ від часу.

3.3. Дираківська картина (карта) квантової механіки

В дираківській картині (карті) квантової механіки припускається, що від часу залежать як квантові стани, так і оператори, тобто в дираківській картині середнє значення спостережуваної потрібно шукати в такій формі

$$\langle F\rangle_{|\psi\rangle}(t) = \left\langle \psi(t) \middle| \hat{F}(t) \middle| \psi(t) \right\rangle. \tag{3.3}$$

Якщо повторити схему пункту (3.2), то основне рівняння квантової механіки в дираківській картині буде наступним:

$$\frac{d}{dt}\langle F\rangle_{|\psi\rangle}(t) = \left\langle \psi(t) \middle| \hat{F}(t) \middle| \psi(t) \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{F}(t)}{\partial t} \right\rangle_{|\psi\rangle} \oplus \left\langle \left\{\hat{H}(t), \hat{F}(t)\right\} \right\rangle_{|\psi\rangle}. \tag{3.4}$$

§ 4. КВАНТОВА МЕХАНІКА У F-ПРЕДСТАВЛЕННІ

4.1. Що таке квантова механіка в *F*–представленні?

Як ми вже зазначали власні вектори лінійного ермітового оператора є лінійно незалежною системою, тому з цих векторів можна утворити базис. Виходячи з цього можемо утворити гільбертовий простір, базисом якого є вказані власні вектори оператора $\hat{F}$ спостережуваної F. В цьому базисі можна:

а) Представляти інші вектори.
б) Записувати, представляти лінійні ермітові оператори матрицями.
в) Розв'язувати операторні рівняння на власні функції та власні значення з іншими лінійними ермітовими операторами, які не тотожні із оператором $\hat{F}$.
г) Обчислювати середні значення динамічних змінних.
д) Обчислювати імовірність власних значень для квантової системи в заданому стані.

Всі ці можливості, які є основними у квантовій механіці називають її F-представленням.

В залежності від того, який конкретно вигляд має оператор $\hat{F}$ отримують координатне представлення квантової механіки ($\hat{F} \equiv \hat{x} = x$), імпульсне представлення квантової механіки ($\hat{F} \equiv \hat{\vec{p}} = -i\hbar \dfrac{\partial}{\partial \vec{z}}$), енергетичне представлення квантової механіки ($\hat{F} \equiv \hat{E} = i\hbar \dfrac{\partial}{\partial t}$) і інші види представлень.

Метою даної теми є розвиток математичного формалізму поданий в лекціях 1(10)-3(12) для представлення квантової механіки у випадку, коли оператор $\hat{F}$ є довільним лінійним ермітовим оператором.

4.2. Ортонормований базис по *F*–представленню в «кет»-гільбертовому просторі

Запишемо операторне рівняння на власні значення та власні функції, деякої спостережуваної $\hat{F}$

$$\hat{F}_{|f\rangle} = f \cdot |f\rangle . \tag{4.1}$$

(4.1) дає можливість знайти систему «кет»-векторів $\{|f\rangle\}_i \leftrightarrow f_i \quad \left(i \in \overline{1,\infty}\right)$.

Як уже зазначалось, ця система є лінійно незалежною. Виходячи з цієї системи, створимо нову систему

$$\left\{ \frac{|f\rangle_i}{\left\| |f\rangle_i \right\|} \right\} \tag{4.2}$$

Отримали ортонормовану систему, яка задовольняє рівняння (4.1) і для якої

$$\langle f_j \| f_i \rangle = \delta_{ij}. \tag{4.3}$$

У випадку дискретного спектра власних значень оператора $\hat{F}$:

$$\langle f_j \| f_i \rangle = \delta\left(f_j - f_i\right). \tag{4.4}$$

Отже отримали ортонормований «кет»-базис у гільбертовому просторі за F – представленням.

Умовою *повноти* «кет»- гільбертового базису за F–представленням у випадку дискретного спектра власних значень оператора буде

$$\hat{I} = \sum_f |\psi\rangle\langle\psi|. \tag{4.5}$$

У випадку дискретного спектру власних значень оператора, записуємо:

$$\hat{I} = \int_f |f\rangle\langle f| df. \tag{4.6}$$

4.3. Представлення векторів по «кет»-базису гільбертового простору оператора

Раніше ми писали, що довільний вектор можна розписати наступним чином:

$$|\psi\rangle = \sum_i \psi_i |\vec{e}_i\rangle = \sum_f \psi_i |f\rangle = \sum_f |f\rangle\langle f \| \psi\rangle. \tag{4.7}$$

У випадку дискретного спектра власних значень оператора $\hat{F}$ виходить

$$|\psi\rangle = \int_f \psi_f |f\rangle df = \int_f |f\rangle\langle f \| \psi\rangle df. \tag{4.8}$$

Вираз (4.8) є представленням векторів по «кет»-базису гільбертового простору оператора.

4.4. Матричні елементи лінійних ермітових операторів в *F*–представленні

Візьмемо довільний ермітовий оператор $\hat{Q}$. За означенням оператора

$$\hat{Q}|\varphi\rangle = |\chi\rangle .$$

Помножимо праву та ліву частину зліва на один з власних «бра»-векторів оператора $\hat{F}$, тоді

$$\langle f_i |\hat{Q}|\varphi\rangle = \langle f_j |\hat{Q}\hat{I}|\varphi\rangle = \langle f_j |\hat{Q}\sum_{f_i} | f_i\rangle\langle f_i \|\varphi\rangle =$$
$$= \sum_{f_i} \langle f_j |\hat{Q}| f_i\rangle\langle f_i \|\varphi\rangle = \sum_{f_i} (Q)_{f_j f_i} \varphi_i = \langle f_i \|\chi\rangle = \chi_i .$$

$$\chi_i = \sum_{f_i} (Q)_{f_j f_i} \varphi_i . \tag{4.9}$$

$$(Q)_{f_j f_i} = \langle f_j |\hat{Q}| f_i\rangle . \tag{4.10}$$

Вираз (4.9) дозволяє обчислити компоненти вектора в $\hat{F}$-представленні, який отримується в результаті дії деякого лінійного ермітового оператора на інший вектор.

Крім того вираз (4.9) дозволяє знаходити матричні елементи матриці $\hat{Q}$ для випадку дискретного спектру власних значень оператора, а у випадку неперервного спектру власних значень оператора виходить

$$\chi_i = \int_{f_i} (Q)_{f_i f_j} \varphi_i df_i . \tag{4.11}$$

$$(Q)_{f_i f_j} = \langle f_j |\hat{Q}| f_i\rangle . \tag{4.11$'$}$$

4.5. *F*–представлення для операторного рівняння на власні функції та власні значення

Знайдемо *F*–представлення для операторного рівняння на власні функції та власні значення. Маємо:

$$\hat{Q}|q\rangle = q \cdot |q\rangle . \tag{4.12}$$

Помножимо праву та ліву частини (4.12) на f_j – один з базисних векторів оператора $\hat{Q}$. Тоді отримуємо:

$$\left\langle f_j \left|\hat{Q}\right| q\right\rangle = \left\langle f_j \left|\hat{Q}\hat{I}\right| q\right\rangle = \sum_{f_i} \left\langle f_j \left|\hat{Q}\right| f_i\right\rangle \left\langle f_i \| q\right\rangle = \sum_{f_i} (Q)_{f_j f_i} q_{f_i} =$$

$$= \left\langle f_j \right| \Box\ q \Box \left| q\right\rangle = q \Box \left\langle f_j \| q\right\rangle = q \Box\ q_{f_j};$$

$$\sum_{f_i} (Q)_{f_j f_i} q_{f_i} = q \Box\ q_{f_j}. \qquad (4.13)$$

Так, як векторів f_i і f_j нескінченна кількість (в загальному випадку), то (4.13) – являє собою нескінченну кількість лінійних рівнянь відносно невідомих q_{f_j}, а отже, детермінант цієї системи є детермінантом нескінченного розміру. Розпишемо (4.13) більш детально:

$$\begin{cases} Q_{f_1 f_1} q_{f_1} \oplus Q_{f_1 f_2} q_{f_2} \oplus \ldots \oplus Q_{f_1 f_n} q_{f_n} = q \Box\ q_{f_1}; \\ Q_{f_2 f_1} q_{f_1} \oplus Q_{f_2 f_2} q_{f_2} \oplus \ldots \oplus Q_{f_2 f_n} q_{f_n} = q \Box\ q_{f_2}; \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ Q_{f_n f_1} q_{f_1} \oplus Q_{f_n f_2} q_{f_2} \oplus \ldots \oplus Q_{f_n f_n} q_{f_n} = q \Box\ q_{f_n}. \end{cases}$$

$$\begin{cases} \left(Q_{f_1 f_1} - q\right) q_{f_1} \oplus Q_{f_1 f_2} q_{f_2} \oplus \ldots \oplus Q_{f_1 f_n} q_{f_n} = 0; \\ Q_{f_2 f_1} q_{f_1} \oplus \left(Q_{f_2 f_2} - q\right) q_{f_2} \oplus \ldots \oplus Q_{f_2 f_n} q_{f_n} = 0; \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ Q_{f_n f_1} q_{f_1} \oplus Q_{f_n f_2} q_{f_2} \oplus \ldots \oplus \left(Q_{f_n f_n} - q\right) q_{f_n} = 0. \end{cases} \qquad (4.14)$$

Система (4.14) має нетривіальний розв’язок тоді, коли детермінант цієї системи дорівнює нулю. З (4.14) бачимо, що детермінант є нескінченним.

Вираз (4.13) можна представити в інтегральному вигляді

$$\int_{f_i} (Q)_{f_j f_i} q_{f_i} df_i = q \Box\ q_{f_j}. \qquad (4.15)$$

Особливо простий вигляд співвідношення (4.6′), (4.9), (4.11) приймають у власному базисі

$$(F)_{f_i f_j} = \left\langle f_i \left|\hat{F}\right| f_j\right\rangle = \left\langle f_i \right| \Box\ f_j \Box \left| f_j\right\rangle = f_j \Box \left\langle f_i \| f_j\right\rangle = f_j \Box\ \sigma_{ij}. \qquad (4.16)$$

Отримана матриця оператора є діагональною матрицею, але з нескінченною кількістю елементів.

В інтегральному вигляді рівність (4.12) запишеться так

$$(F)_{f_i f_j} = f_j \Box\ \delta\left(f_i - f_j\right). \qquad (4.17)$$

Тоді матриця оператора F – буде діагональна нескінченна матриця, складена з власних функцій цього оператора.

Для (4.9) маємо

$$\sum_{f_i}(F)_{f_i f_j} f_{f_i} \overset{(16)}{=} \sum_{f_i} f_j \cdot \delta_{ij} f_{f_i} = \sum_{f_i} f_j f_i \cdot \delta_{ij} = \left|f_j\right|^2 = f \cdot f_j \Rightarrow$$

$$f = f_j;$$

$$f_j \equiv f_j. \qquad (4.18)$$

4.6. *F*–представлення середнього значення спостережуваної

Як нам відомо

$$\langle Q\rangle_{|\psi\rangle} = \langle\psi|\hat{Q}|\psi\rangle.$$

Розглянемо цей вираз у $\hat{F}$ представленні. Для цього розпишемо «кет» та «бра»- ψ-вектори за базисом власних функцій оператора F, і використаємо умову повноти базису. Маємо

$$\langle\psi|\hat{Q}|\psi\rangle = \sum_{f_i}\sum_{f_j}\langle\psi\|f_i\rangle\langle f_i|\hat{Q}|f_j\rangle\langle f_j\|\psi\rangle = \sum_{f_i}\sum_{f_j}\psi^*_{f_i}(Q)_{f_i f_j}\left\|f_j\right\|^2\psi_{f_i} =$$

$$= \sum_{f_i}\sum_{f_j}\psi^*_{f_i}\psi_{f_j}(Q)_{f_i f_j};$$

$$\langle Q\rangle_{|\psi\rangle} \overset{F}{=} \sum_{f_i}\sum_{f_j}\psi^*_{f_i}\psi_{f_j}(Q)_{f_i f_j}. \qquad (4.19)$$

Або ж в інтегральному вигляді

$$\langle Q\rangle_{|\psi\rangle} \overset{F}{=} \oint_{f_i}\oint_{f_j}\psi^*_{f_i}\psi_{f_j}(Q)_{f_i f_j}\,df_i\,df_j. \qquad (4.20)$$

Запишемо (4.15) та (4.16) у власному базисі

$$\langle F\rangle_{|\psi\rangle} = \sum_{f_i}\sum_{f_j}\psi^*_{f_i}\psi_{f_j} f_j \delta_{f_i f_j} = \sum_{f_j}\psi^*_{f_i}\psi_{f_j} f_j = \sum_{f_j}\left|\psi_{f_j}\right|^2 f_j. \qquad (4.21)$$

Якщо $|\psi\rangle = |f_j\rangle$, то з (4.17) маємо

$$|\psi\rangle = |f_j\rangle = f_j \sum_{f_j} |f_j|^2 = f_j \Rightarrow \langle F \rangle_{|f\rangle} = f_j .$$

Відповідно для (4.16)

$$\langle F \rangle_{|\psi\rangle} = \int_{f_i} |\psi_{f_j}|^2 df_j . \tag{4.22}$$

4.7. Обчислення ймовірностей значень спостережуваної в *F*–представленні

Як уже зазначалось

$$\omega_{|\psi\rangle}(q) = |\langle q \| \psi \rangle|^2 .$$

Виконаємо умову повноти базису для того щоб записати вираз у F-представленні. Маємо:

$$\omega_{|\psi\rangle}(q) = |\langle q | \hat{I} | \psi \rangle|^2 = \left| \langle q | \sum_{f_i} | f_i \rangle \langle f_i \| \psi \rangle \right|^2 = \left| \sum_{f_i} \langle q \| f_i \rangle \langle f_i \| \psi \rangle \right|^2 = \left| \sum_{f_i} q_{f_i} \psi_{f_i} \right|^2 ;$$

$$\omega_{|\psi\rangle}(q) = \left| \sum_{f_i} q_{f_i} \psi_{f_i} \right|^2 . \tag{4.23}$$

В інтегральному вигляді

$$\omega_{|\psi\rangle}(q) = \left| \oint_{f_i} q_{f_i} \psi_{f_i} df_i \right|^2 . \tag{4.24}$$

У власному базисі (4.19) і (4.20) розписується наступним чином

$$\omega_{|\psi\rangle}(f) = \left| \sum_{f_i} f_{f_i} \psi_{f_i} \right|^2 = \left| \sum_{f_i} f_i \psi_{f_i} \right|^2 . \tag{4.25}$$

Або ж

$$\omega_{|\psi\rangle}(f) = \left| \oint_{f_i} f_i \psi_{f_i} df_i \right|^2 . \tag{4.26}$$

Зокрема для власного стану з (4.21) та (4.22) отримаємо

$$\omega_{|f\rangle}(f)=\left|\sum_{f_i} f_i \cdot f_{f_i}\right|^2=\left|\sum_{f_i} f_i^2\right|^2=1;$$

$$\omega_{|f\rangle}(f)=\left|\int_{f_i} f_i \cdot f_i df_i\right|^2=\left|\int_{f_i} f_i^2\right|^2=1.$$

Часто буває так, що виникає необхідність переходити від одного представлення до іншого, в цьому випадку необхідно, записати операторне рівняння на власні функції та власні значення з деяким оператором $\hat{Q}$

$$\hat{Q}|q\rangle=q\cdot|q\rangle. \tag{4.27}$$

Помноживши тепер праву і ліву частину рівняння (4.8) на один із ортів оператора $\hat{F}$ і розписавши оператор $\hat{Q}$ та «кет»-вектор $|q\rangle$ через власний базис оператора $\hat{F}$, після необхідних перетворень отримаємо шуканий вираз.

§5. ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ ГРУП СИМЕТРІЙ

Теорія груп – один з розділів сучасної математики. Її методи досить широко застосовуються в фізиці і дозволяють без громіздких і детальних обчислень (інтегралів, рівнянь і т.п.) одержати важливі висновки. Абстрактна теорія груп досить складна для людини без спеціальної математичної підготовки. Тому ми основні поняття теорії груп, її методи та застосування наведемо в “адаптованому” вигляді, зрозумілому для фізика.

5.1. Симетрія і групи симетрії

Під симетрією розуміють наявність перетворень (операцій), відносно яких система (отже і її гамільтоніан та лагранжіан) інваріантна. Такі перетворення називаються елементами симетрії. Ними можуть бути повороти, дзеркальні відображення (віддзеркалення), взаємні перестановки частинок, трансляції (зміщення) тощо.

Розглянемо для прикладу, молекулу аміаку NH_3, схематично зображену на рис. 1 а. Вона має форму правильної тригранної піраміди, в вершині якої

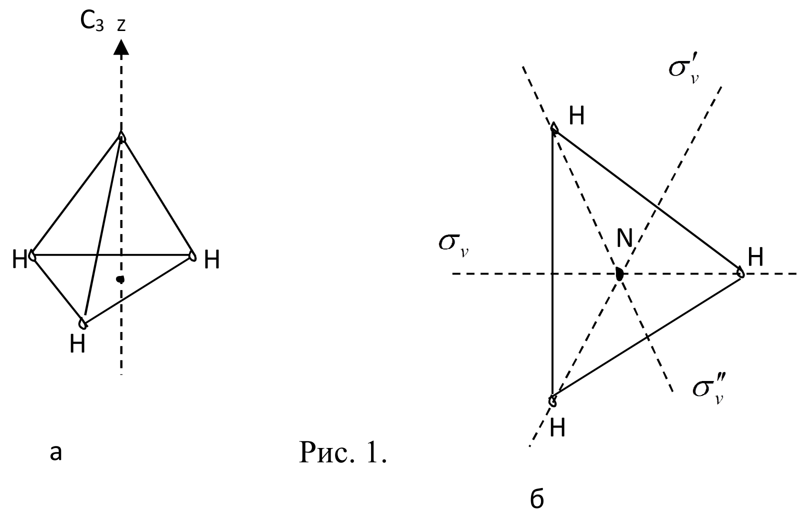

Рис. 1.

знаходиться атом азоту N, а в основі – три атоми водню H, які утворюють правильний трикутник. Вигляд молекули зверху, вздовж осі z, зображений на мал. 1 б.

При повороті молекули навколо осі Z на кути $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{4\pi}{3}$ вона суміститься сама з собою, тобто залишається інваріантною. Молекула суміститься сама з собою також при віддзеркаленнях в вертикальних площинах σ_v, що проходять через вісь Z та три висоти основи. Ці площини на рис. 1 б зображені штриховими лініями. Таким чином молекула NH_3 має наступні елементи симетрії: E, C_3, C_3^2, σ_v, σ_v', σ_v''. Тут літерою E позначене тотожне перетворення (відсутність перетворення), літерами C_3, C_3^2 - повороти на кути $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{4\pi}{3}$ (поворотна вісь симетрії третього порядку), а літерами σ_v, σ_v', σ_v'' - віддзеркалення в вертикальних площинах.

Сукупність елементів симетрії (операторів) системи утворює групу, як математичний об'єкт.

Групою називається множина елементів A, B, C, …, які мають наступні властивості: 1) Існує одиничний елемент E (тотожне перетворення); 2) визначене поняття добутку: AB = C, якщо два послідовні перетворення B і A еквівалентні перетворенню C тієї ж множини; 3) виконується закон асоціативності: (AB)C=A(BC); 4) всякому елементу A відповідає обернений елемент A^{-1}, так що $A A^{-1} = A^{-1}A = E$.

Можна переконатись, що сукупність елементів симетрії молекули NH_3 утворює групу (яка позначається як C_{3V}).

5.2. Загальні відомості про групи

1. Число елементів групи g називається порядком групи. Будемо позначати групи прописними літерами G, P, …, а елементи групи – друкованими літерами – G_1, G_2, …, P_1, P_2, …, A, B, …

2. Елементи групи, взагалі кажучи, некомутативні, тобто $AB \neq BA$. Якщо всі елементи групи комутативні, група називається абелевою. Частинним випадком абелевих груп є циклічні групи. Група називається циклічною, якщо всі її елементи є послідовними степенями одного елемента: A, A^2, $A^n = E$.

3. Якщо в групі G можна виділити деяку сукупність елементів P, яка сама утворює групу, то група P називається підгрупою групи G. Наприклад, в групі C_{3V} елементи E, C_3, C_3^2 утворюють групу, яка позначається як група C_3, отже група C_3 є підгрупою групи C_{3V}. Порядок підгрупи h є дільником порядку групи g, тобто g = mh, де m – деяке ціле число. Тому, якщо g – просте число, група G – не має підгруп.

4. Елементи A, B групи G називаються спряженими, якщо $A = CBC^{-1}$, де C – теж елемент групи G. Легко бачити, що тоді $B = C^{-1}AC$. Підставляючи замість C послідовно всі елементи групи, одержимо сукупність взаємноспряжених елементів, яка називається класом. В абелевих групах кожен елемент сам по собі утворює клас, тому що $CBC^{-1} = BCC^{-1} = B$. Одиничний елемент теж сам по собі утворює клас. Група C_3 є абелевою групою, тому має три класи: E, C_3, C_3^2 . Група C_{3V} не є абелевою, але теж має три класи: E, $2C_3$, $3\sigma_v$.

5. Візьмемо дві групи G та P з порядками g, p та з елементами G_i (i=1, 2, …, g), P_j (j=1, 2, …, p) при умові, що елементи групи G комутують з елементами групи $\breve{P}$, і утворимо всі можливі добутки G_iP_j. В результаті одержимо групу, яка називається прямими добутком груп G і P, позначається як $G \times P$ і має порядок gp.

6. Дві групи G і P називається ізоморфними, якщо між їхніми елементами існує взаємно однозначна відповідність: якщо елементу G_i відповідає елемент P_j, а елементу G_k відповідає елемент P_l, то елементу $G_iG_k = G_m$ повинен відповідати елемент $P_j P_l = P_n$. Ізоморфні групи мають однакове число елементів та однакові класи.

Приклади ізоморфних груп див. нижче.

5.2. Точкові групи

Молекули і кристали є найбільш звичними об‘єктами, що володіють симетрією. Вони мають скінченні розміри, тому при перетвореннях симетрії не повинні зміщуватись як ціле, інакше не сумістяться самі з собою. При перетвореннях симетрії хоча б одна їх точка повинна залишатись нерухомою. Групи симетрії з такими властивостями називаються точковими.

Точкові групи можуть мати такі елементи симетрії: 1) поворотні осі симетрії C_n (повороти на кути $\frac{2\pi}{n}$) другого, третього, четвертого і шостого порядків (можна довести, що осі симетрії інших порядків) не можуть реалізуватись, 2) площини симетрії σ_h перпендикулярні до осей C_n, 3) площини симетрії σ_v, що містять вісь C_n, 4) дзеркально - поворотні осі $S_n = C_n\sigma_h$.

Можна показати, що число точкових груп симетрії молекул і кристалів дорівнює 32 (32 кристалічні класи). Перелік всіх точкових груп з їх елементами симетрії, класами та іншими відомостями наводяться в посібниках (див., напр. [4-5]). Назвемо найпростіші з них.

Групи C_n, n = 2, 3, 4, 6. Вони мають елементи C_n, C_n^2, …, $C_n^n = E$. Це циклічні, отже і абелеві, групи. Кожен елемент сам по собі утворює клас.

Група C_s має елементи E та σ_h і два відповідні класи.

Група C_i має одиничний елемент E та інверсію I (віддзеркалення в початку координат), а також два відповідні класи. Легко зрозуміти, що групи C_2, C_s та C_i ізоморфні.

Групи C_{nh} (C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}) мають 2n елементів: n поворотів C_n, C_n^2, …, $C_n^n = E$ і n дзеркально – поворотних перетворень $C_n^k\sigma_h$, k = 1, 2, …, n. Ці групи абелеві, число класів дорівнює числу елементів, крім того, групи C_{nh} є прямими добутками груп C_n і C_s: $C_{nh} = C_n \times C_s$.

Групи C_{nv} мають n поворотів C_n^k і n вертикальних площин симетрії, що проходять через вісь C_n. Кути між площинами дорівнюють $\frac{\pi}{n}$. Групи D_n мають n поворотів C_n^k і n горизонтальних осей симетрії другого порядку, які перетинаються під кутами $\frac{\pi}{n}$. Наприклад, група D_2 має три взаємно перпендикулярні осі другого порядку (повороти на кут π навколо осей x, y, z).

З іншими точковими групами можна ознайомитись за вказаними посібниками.

5.4. Зображення груп

Теорія зображень груп в прикладному розумінні є найважливішою частиною теорії груп. І перш за все потрібно зрозуміти, що означає зображення групи.

Елементи симетрії G є лише символами перетворень (поворотів, відображень тощо). Їх можна трактувати як відповідні оператори, але оператори в математичних розрахунках повинні мати явний математичний вигляд (вигляд функцій, матриць тощо). Наприклад, в квантовій механіці оператор імпульсу $\hat{p}$ має вигляд (в координатному зображенні) $\hat{p} = -i\hbar\nabla$. Іншими словами, елементи симетрії повинні зображуватись конкретними операторами.

Нехай група G, порядок якої g, є групою симетрії деякої системи, наприклад молекули, з числом ступенів вільності s. Це означає, що конфігурація системи визначається s координатами. А абстрактний s – вимірний простір називається конфігураційним простором системи.

Візьмемо деяку довільну функцію цих координат φ і подіємо на неї операторами $\hat{G}$ групи G. В результаті отримаємо g нових функцій: $\hat{G}_1\varphi = \varphi_1$, $\hat{G}_2\varphi = \varphi_2$, …, $\hat{G}_g\varphi = \varphi_g$. Поки що дії операторів мають символічний вигляд. Деякі з цих функцій можуть лінійно залежати від інших, тому відберемо з них f ($f \leq$ g) лінійно незалежних функцій φ_1, φ_2, …, φ_f. Якщо на одну з цих функцій подіяти оператором $\hat{G}$ групи G, одержимо лінійну комбінацію цих самих функцій:

$$\hat{G}\varphi_i = \sum_{k=1}^{f} G_{ki}\varphi_k. \qquad (5.1)$$

Функції φ_1, φ_2, …, φ_f можна вибрати ортонормованими, тоді легко показати, що

$$G_{ki} = \int \varphi_k^* \hat{G}\varphi_i d\tau. \qquad (5.2)$$

Таким чином, кожному оператору $\hat{G}$ групи G відповідає матриця G_{ki}, яка має f рядків та f стовпчиків. Сукупність цих матриць здійснює зображення групи G. Функції φ_1, φ_2, …, φ_f називаються базисом зображення, а число f – розмірність зображення. Матриці G_{ki} унітарні, тобто

$$\sum_i G_{ki}\, G_{li}^{+} = \sum_i G_{ki}\, G_{il}^{*} = \delta_{kl}. \qquad (5.3)$$

Сума діагональних елементів матриці (слід матриці) називається її характером і позначається як χ(G):

$$\chi(Ģ) = \sum_{i=1}^{f} G_{ii}. \qquad (5.4)$$

Характери матриць зображення групи є важливою характеристикою зображення. Важливо також, що характери матриць елементів симетрії одного класу однакові.

Може бути, що базисні функції $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_f$ можна дібрати так, що вони розділяться на кілька наборів

$$\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_{f_1};\ \varphi_1', \varphi_2', \ldots, \varphi_{f_{2n_1}}';\ f_1 + f_2 + \ldots = f$$

таких, що під дією елементів групи функції кожного набору перетворюватимуться лише через функції цього ж набору, не зачіпаючи функцій інших наборів, тобто

$$\hat{G}\varphi_i = \sum_{k=1}^{f_1} G_{ki}\varphi_k,\ \hat{G}\varphi_i' = \sum_{k=1}^{f_2} G_{ki}'\varphi_k,\ \ldots\ . \tag{5.5}$$

Тоді кажуть, що f – вимірне зображення групи звідне. Якщо вказаного розділення на набори зробити неможливо, зображення називається незвідним. Саме розділення називається розкладом звідного зображення групи на незвідні зображення.

Незвідні зображення з відповідними характеристиками елементів відіграють головну роль в квантово-механічних застосуваннях теорії груп.

Можна показати, що число різних незвідних зображень групи дорівнює числу класів в групі.

Для математичних елементів та для характерів елементів незвідних зображень α і β групи $\breve{G}$ мають місце співвідношення

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} = 0, \tag{5.6}$$

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G)\cdot\chi^{(\beta)*}(G) = g\delta_{\alpha\beta}\ , \tag{5.6a}$$

тому при $\alpha = \beta$

$$\sum_G \left|\chi^{(\alpha)}(G)\right|^2 = g\ . \tag{5.7}$$

Це співвідношення можна використовувати як критерій незвідності зображення: для звідного зображення сума в лівій частині (5.7) буде більшою g.

Якщо $\chi(G)$ – характери деякого звідного зображення групи $\breve{G}$, а $\chi^{(\alpha)}(G)$ – характери α – го незвідного зображення цієї групи, то формула

$$a^{(\alpha)} = \frac{1}{g}\sum_G \chi(G)\cdot\chi^{(\alpha)}(G)^* \tag{5.8}$$

визначає, скільки разів незвідне значення α міститься в даному звідному зображенні. Ця формула дозволяє здійснювати розклад звідних зображень групи на незвідні зображення.

Сума квадратів розмірностей незвідних зображень дорівнює її порядку:

$$f_1^2 + f_2^2 + \ldots + f_r^2 = g. \qquad (5.9)$$

Тут літерою r позначено число класів в групі. В абелевих групах число класів дорівнює числу елементів, тому, згідно (5.9), всі незвідні зображення абелевих груп одновимірні.

Серед незвідних зображень групи є одне тривіальне, яке здійснюється функцією ψ, інваріантною відносно всіх операцій симетрії, тобто

$$\hat{G}_1\psi = 1\psi = \psi,\ \hat{G}_2\psi = 1\psi = \psi,\ \ldots,\ \hat{G}_g\psi = 1\psi = \psi. \qquad (5.10)$$

Це так зване одиничне, або повносиметричне, зображення групи, в ньому характери всіх елементів дорівнюють одиниці. Зрозуміло, що одиничне зображення одновимірне.

Розглянемо два незвідні зображення α і β деякої групи G з розмірностями f_α і f_β та з базисними функціями $\varphi_1^{(\alpha)}, \varphi_2^{(\alpha)}, \ldots \varphi_{f_\alpha}^{(\alpha)};\ \psi_1^{(\beta)}, \psi_2^{(\beta)}, \ldots \psi_{f_\beta}^{(\beta)}$. Перемноживши функції базису α на функції базису β, одержимо $f_\alpha f_\beta$ нових функцій $\varphi_i^{(\alpha)}\psi_j^{(\beta)}$, які є базисом нового зображення з розмірністю $f_\alpha f_\beta$. Це зображення називається прямим добутком зображень α і β і позначається як α ⊔ β. Характери елементів в цьому зображенні позначаються як $(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G)$ і визначаться за формулою

$$(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G) = \chi^{(\alpha)}(G) \times \chi^{(\beta)}(G). \qquad (5.11)$$

Прямий добуток двох незвідних різних зображень є незвідним зображенням лише тоді, коли хоча б одне із зображень α, β є одиничним.

Якщо незвідні зображення α, β співпадають, маємо прямий добуток зображення самого на себе. Він здійснюється f^2 функціями φ_i ⊔ ψ_k тому що два різних набори функцій $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_f$ та $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_f$ здійснюють одне й те ж зображення. В цьому випадку прямий добуток зображення самого на себе як звідне зображення можна розділити на симетричний добуток і антисиметричний добуток. Симетричний добуток зображення самого на себе здійснюється $f(f+1)/2$ функціями $\varphi_i\psi_k + \varphi_k\psi_i$ і має характери $[\chi^2](G)$, які визначаються формулою

$$[\chi^2](G) = 1/2\{[\chi(G)]^2 + \chi(G^2)\}. \qquad (5.12)$$

Антисиметричний добуток здійснюється $f(f-1)/2$ функціями $\varphi_i\psi_k - \varphi_k\psi_i$,а його характери обчислюються за формулою

$$[\chi^2](G) = 1/2\{[\chi(G)]^2 - \chi(G^2)\}. \qquad (5.12a)$$

Якщо ж функції φ_i та ψ_i співпадають, можна визначити лише симетричний добуток, здійснюваний добутками $\psi_i\psi_k$.

Прямий добуток двох різних незвідних зображень ніколи не містить одиничного зображення, а прямий добуток незвідного зображення самого на себе (точніше, його симетрична частина) завжди містить один раз одиничне зображення. Ці висновки випливають з (5.6), (5.8), (5.11).

Розглянемо поняття про рядки зображення. Нехай незвідне зображення α має розмірність $f_\alpha>1$ і базисні функції $\varphi_1^{(\alpha)}, \varphi_2^{(\alpha)}, ..., \varphi_{f_\alpha}^{(\alpha)}$. Тоді матричні елементи

11

$$(G_1)_{11}^{(\alpha)} = \int\varphi_1{}^{(\alpha)*}\hat{G}_1\varphi_1{}^{(\alpha)}d\tau,\ (G_2)_{11}^{(\alpha)},\ \ldots,\ (G_g)_{11}^{(\alpha)}$$

утворюють перший рядок незвідного зображення α. Аналогічно, матричні елементи

$$(G_1)_{22}^{\alpha},\ (G_2)_{22}^{\alpha},\ \ldots,\ (G_g)_{22}^{\alpha}$$

утворюють другий рядок тощо. Зрозуміло, що

$$\chi^{(\alpha)}(G_j) = \sum_{i=1}^{f_\alpha} (G_j)_{ii}^{\alpha} \quad .$$

Важливе значення має розклад довільної функції ψ за незвідними зображеннями (та їх рядками) у вигляді суми функцій

$$\psi = \sum_{\alpha}\sum_{i}\psi_i^{(\alpha)}, \qquad (5.13)$$

в якій функція $\psi_i^{(\alpha)}$ перетворюється за рядком *i* незвідного зображення α, причому

$$\Psi_i^{(\alpha)} = \frac{f_\alpha}{g}\sum_G G_{ii}^{(\alpha)}\hat{G}\psi. \qquad (5.14)$$

Розклад за незвідними зображеннями, незалежно від рядків, має вигляд

$$\psi^{\alpha} = \sum_i \psi_i^{(\alpha)} = \frac{f_\alpha}{g}\sum_G \chi^{(\alpha)}(G)\cdot\hat{G}\psi\ . \qquad (5.15)$$

Зауважимо, що функції $\psi_i^{(\alpha)}$, $\psi^{(\alpha)}$ можна розглядати як проекції функції ψ, відповідно, на *i* – ий рядок незвідного зображення α і на зображення α в цілому.

Розглянемо ще незвідні зображення прямого добутку груп. Візьмемо незвідне зображення α групи G, здійснюване функціями $\varphi_i^{(\alpha)}$ і незвідне зображення β групи P, здійснюване функціями $\psi_к^{(\beta)}$. Добутки $\varphi_i^{(\alpha)}\psi_к^{(\beta)}$ здійснюють незвідне зображення прямого груп $G\times P$, характери якого визначаються добутками

$$\chi(C) = \chi^{(\alpha)}(G)\times\chi^{(\beta)}(P), \tag{5.16}$$

в яких $C= G \cdot P$. Добутки всіх незвідних зображень групи G на всі незвідні зображення групи P дають всі незвідні зображення прямого добутку груп $G \times P$.

5.5. Незвідні зображення точкових груп

5.5.1. Ізоморфні групи C_2, C_3, C_i

Ці групи мають однакове число класів, отже, і незвідних зображень, та однакові характери відповідних елементів. Тому детальніше розглянемо групу C_2.

Це абелева група з елементами E і C_2, тому має два одновимірні незвідні зображення, які здійснюються функціями ψ_1, ψ_2. Матриці елементів в цих зображеннях є 1×1 матриці (першого порядку), тобто числами (дійсними або комплексними), які будемо позначати літерами γ.

Візьмемо базисну функцію ψ і подіємо на неї операторами C_2 і C_2^2=E:

$$\hat{C}_2\psi = \gamma\psi,\ C_2^2\,\psi = \hat{E}\psi = \gamma^2\psi = \psi.$$

Отже, $\gamma^2 = 1$, $\gamma = \pm1$. Значенню $\gamma_1 = 1$ відповідає базисна функція ψ_1, яка здійснює одиничне зображення:

$$\hat{C}_2\psi_1 = \gamma_1\psi_1 = 1\cdot\psi_1,\ C_2^2\,\psi_1 = \hat{E}\psi_1 = \gamma_1^2\psi_1 = 1\cdot\psi_1.$$

Значенню γ_2= -1 відповідає базисна функція ψ_2, антисиметрична щодо операції повороту C_2, яка здійснює друге одновимірне зображення:

$$\hat{C}_2\psi_2 = \gamma_2\psi_2 = -1\psi_2,\ C_2^2\,\psi_2 = \hat{E}\psi_2 = \gamma_2^2\psi_2 = 1\psi_2.$$

Зауважимо. що конкретний вигляд функцій ψ_1 і ψ_2 не має значення, мають значення лише їх трансформаційні властивості, тобто властивості, пов‘язані з перетвореннями симетрії.

Одновимірні зображення позначаються літерами A, якщо базисні функції симетричні відносно поворотів (як функція ψ_1), і літерами B для антисиметричних функцій (як функція ψ_2).

Незвідні зображення і характери елементів ізоморфних груп C_2, C_s, C_i наведені в таблиці 1.

Таблиця 5.1

Незвідні зображення і характери елементів ізоморфних груп C_2, C_s,

C_2			E	C_2
	C_s		E	σ_h
		C_i	E	I
A, z	A', x, y	A_G	1	1
B, x, y	A'', z	A_u,x, y, z	1	-1

У випадку групи C_s базисна функція ψ_1 симетрична щодо віддзеркалення в площині σ_h, а функція ψ_2 антисиметрична. В подібних випадках різні одновимірні незвідні зображення позначаються літерою A з різною кількістю штрихів.

У випадку групи C_i функція ψ_1 симетрична, а функція ψ_2 антисиметрична щодо інверсії I. Її незвідні зображення позначені A_G, A_u. Індекси G, u відповідають першим літерам німецьких слів Gerade – парний і unGerade – непарний.

В таблиці 1 вказано також, за якими зображеннями, при перетвореннях симетрії, перетворюються координати x, y, z.

5.5.2. Група C_3

Це абелева група з елементами C_3, C_3^2, E. Вона має три одновимірні незвідні зображення. Позначивши базисну функцію як ψ, одержимо

$$\hat{C}_3\psi = \gamma\psi,\ \hat{C}_3^2\psi = \gamma^2\psi,\ \hat{C}_3^3\psi = \hat{E}\,э = \gamma^3\psi = \psi,$$

Тому $\gamma^3 = 1$, $\gamma = \gamma_{1,2,3} = \sqrt[3]{1} = \exp(2\pi l i/3)$, $l = 1, 2, 3$.

Таким чином, маємо три базисні функції для трьох одновимірних незвідних зображень:

ψ_1 для $\gamma = \gamma_1 = e^{2\pi i/3} = \varepsilon$, а ψ_2 для $\gamma = \gamma_2 = e^{4\pi i/3} = \varepsilon^2$, ψ_3 для $\gamma = \gamma_3 = \exp(2\pi i) = 1$.

Зрозуміло, що одиничне зображення здійснюється функцією ψ_3:

$$\hat{C}_3\psi_3 = \gamma_3\psi_3 = 1\ \psi_3,\ \hat{C}_3^2\psi_3 = \gamma_3^2\psi_3 = 1\psi_3,\ \hat{C}_3^3\psi_3 = \hat{E}\psi_3 = \gamma_3^3\psi_3 = 1\psi_3.$$

Друге одновимірне незвідне зображення здійснюється функцією ψ_1:

$$\hat{C}_3\psi_1 = \gamma_1\psi_1 = \varepsilon\psi_1,\ \ \hat{C}_3^2\,\psi_1 = \gamma_1^2\,\psi_1 = \varepsilon^2\psi_1,\ \ \hat{C}_3^3\,\psi_1 = \hat{E}\psi_1 = \gamma_3^3\,\psi_1 = 1\ \psi_1.$$

Тут ми використовуємо позначення $\varepsilon = e^{2\pi i/3}$, $\varepsilon^2 = e^{4\pi i/3}$.

Третє одновимірне незвідне зображення здійснюється функцією ψ_2:

$$\hat{C}_3\psi_2 = \gamma_2\psi_2 = \varepsilon^2\psi_2,\ \ \hat{C}_3^2\,\psi_2 = \gamma_2^2\,\psi_2 = \varepsilon^4\psi_2 = \varepsilon\psi_2,\ \ \hat{C}_3^3\,\psi_2 = \gamma_2^3\,\psi_2 = 1\psi_2 = \hat{E}\psi_2.$$

Оскільки

$$\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{3}} = \cos\frac{2\pi}{3} + i\sin\frac{2\pi}{3} = -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2},$$
$$\varepsilon^2 = e^{\frac{4\pi i}{3}} = \cos\frac{4\pi}{3} + i\sin\frac{4\pi}{3} = -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2},$$

друге і третє зображення комплексно спряжені і їх слід розглядати як одне двохвимірне незвідне зображення E з двома рядками, яке не слід змішувати з одиничним елементом E.

В таблиці 2 наведені незвідні зображення і характери елементів групи C_3.

Таблиця 5.2

Незвідні зображення і характери елементів групи C_3

C_3	E	C_3	C_3^2
A, z	1	1	1
E, x ± iy	1	ε	ε^2
	1	ε^2	ε

5.5.3. Ізоморфні групи C_4, S_4

Група C_4 абелева з елементами E, C_4^2, C_2, C_4^3. Вона має чотири одновимірні незвідні зображення з базисними функціями ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4. На основі попередніх міркувань маємо:

$$\hat{C}_4\psi = \gamma\psi,\ \ \hat{C}_4^2\,\psi = \hat{C}_2\,\psi = \gamma^2\psi,\ \hat{C}_4^3\,\psi = \gamma^3\psi,\ \hat{C}_4^4\,\psi = \hat{E}\psi = \gamma^4\psi = \psi.$$

Тому $\gamma^4 = 1$, $\gamma_{1,2,3,4} = \sqrt[4]{1} = \exp(2\pi l i/4)$, $l = 1, 2, 3, 4$.

Одиничне незвідне зображення А здійснюється базисною функцією ψ_4, для якої $l = 4$, $\gamma = \gamma_4 = \exp(2\pi i) = 1$:

$$\hat{C}_4\psi_4 = \gamma_4\psi_4 = 1\psi_4,\ \hat{C}_2\psi_4 = \gamma_4^2\psi_4 = 1\psi_4,\ \hat{C}_4^3\psi_4 = \gamma_4^3\psi_4 = 1\psi_4,\ \hat{C}_4^4\psi_4 = \hat{E}\psi_4 = \gamma_4^4\psi_4 = 1\psi_4.$$

Друге незвідне зображення здійснюється функцією ψ_1, для якої $l = 1$, $\gamma = \gamma_1 = \exp(2\pi i/4) = \exp(\pi i/2) = i$:

$$\hat{C}_4\psi_1 = \gamma_1\psi_1 = i\psi_1,\ \hat{C}_2\psi_1 = \gamma_1^2\psi_1 = (i)^2\psi_1 = -1\psi_1,$$
$$\hat{C}_4^3\psi_1 = \gamma_1^3\psi_1 = (i)^3\psi_1 = -i\psi_1,\ \hat{C}_4^4\psi_1 = \hat{E}\psi_1 = \gamma_1^4\psi_1 = 1\psi_1.$$

Третє незвідне зображення В здійснюється функцією ψ_2, для якої

$$l = 2,\ \gamma = \gamma_2 = \exp(\pi i) = -1:$$
$$\hat{C}_4\psi_2 = \gamma_2\psi_2 = -1\psi_2,\ \hat{C}_2\psi_2 = \gamma_2^2\psi_2 = 1\psi_2,\ \hat{C}_4^3\psi_2 = \gamma_2^3\psi_2 = -1\psi_2,$$
$$\hat{C}_4^4\psi_2 = \hat{E}\psi_2 = \gamma_2^4\psi_2 = 1\psi_2.$$

Четверте незвідне зображення здійснюється функцією ψ_3, для якої

$l = 3$, $\gamma = \gamma_3 = \exp(3\pi i/2) = -i$:

$$\hat{C}_4\psi_3 = \gamma_3\psi_3 = -i\psi_3,\ \hat{C}_2\psi_3 = \gamma_3^2\psi_3 = (-i)^2\psi_3 = -1\psi_3,\ \hat{C}_4^3\psi_3 = \gamma_3^3\psi_3 = (-i)^3\psi_3 = i\psi_3,$$
$$\hat{C}_4^4\psi_3 = \hat{E}\psi_3 = (-i)^4\psi_3 = 1\psi_3.$$

Друге і четверте зображення комплексно спряжені і утворюють одне двохвимірне незвідне зображення Е.

Незвідні зображення і характери елементів груп C_4, S_4 наведені в таблиці 3.

Таблиця 5.3.

Незвідні зображення і характери елементів груп C_4, S_4

C_4		E	C_4	C_2	C_4^3
	S_4	E	S_4	C_2	S_4^3
A, z	A	1	1	1	1
B	B, z	1	-1	1	-1
E, x ± iy;	E, x ± iy	1	i	-1	-i
		1	-i	-1	i

5.5.4. Ізоморфні групи C_{3V}, D_3

Група C_{3V} не абелева, вона має елементи E, C_3, C_3^2, σ_v, σ_v', σ_v'', які схематично зображені на рис.1. Ці елементи утворюють три класи: E, $2C_3$, $3\sigma_v$, тому група має три незвідні зображення. Позначивши їх розмірності f_1, f_2, f_3, одержимо рівняння $f_1^2+f_2^2+f_3^2=6$. Для одиничного зображення $f_1 = 1$, тому рівняння набуває вигляду $f_2^2+f_3^2=5$, яке має два еквівалентні розв‘язки (числа f_2, f_3 повинні бути цілими) $f_2 = 1$, $f_3 = 2$ або $f_2 = 2$, $f_3 = 1$. Це означає, що група C_{3V} має два одновимірні незвідні зображення і одне двохвимірне незвідне зображення.

Одиничні зображення всіх груп здійснюються інваріантною щодо всіх елементів групи функцією (див. попередні групи). Позначимо її зараз як ψ_1 і одержимо:

$$\hat{E}\psi_1 = 1\psi_1,\ \hat{C}_3\psi_1 = 1\psi_1,\ \hat{C}_3^2\psi_1 = 1\psi_1,\ \sigma_v\psi_1 = \psi_1,$$
$$\sigma_v'\psi_1 = 1\psi_1,\ \sigma_v''\psi_1 = 1\psi_1.$$

Прикладом функції ψ_1 може служити координата z, яка інваріантна щодо всіх елементів групи C_{3V}.

Друге одновимірне незвідне зображення групи C_{3V} здійснюється функцією ψ_2, яка симетрична щодо елементів E, C_3, C_3^2, але антисиметрична відносно віддзеркалень в площинах σ_v:

$$\hat{E}\psi_2 = 1\psi_2,\ \hat{C}_3\psi_2 = 1\psi_2,\ \hat{C}_3^2\psi_2 = 1\psi_2,\ \sigma_v\psi_2 = -1\psi_2,$$
$$\sigma_V'\psi_2 = -1\psi_2,\ \sigma_v''\psi_2 = -1\psi_2.$$

Двохвимірне незвідне зображення здійснюється двома функціями, позначимо їх φ_1 і φ_2, які при перетвореннях симетрії перетворюються одна через другу:

$$\hat{G}\varphi_1=(G)_{11}\varphi_1 + (G)_{21}\varphi_2,\ \hat{G}\varphi_2 = (G)_{12}\varphi_1 + (G)_{22}\varphi_2.$$

В якості функцій φ_1 і φ_2 можна вибрати функції $e^{i\varphi}$, $e^{-i\varphi}$, в яких φ – кут повороту навколо осі z. Тоді

$$\hat{C}_3\varphi_1 = \hat{C}_3 e^{i\varphi} = e^{i(\varphi+2\pi/3)} = e^{2\pi i/3}e^{i\varphi} = e^{2\pi i/3}\varphi_1 = (C_3)_{11}\varphi_1,$$
$$\hat{C}_3^2\varphi_1 = \hat{C}_3^2 e^{i\varphi} = e^{i(\varphi+4\pi/3)} = e^{4\pi i/3}e^{i\varphi} = e^{4\pi i/3}\varphi_1 = (C_3^2)_{11}\varphi_1,$$
$$\hat{\sigma}_v\varphi_1 = \hat{\sigma}_v e^{i\varphi} = e^{-i\varphi} = (\hat{\sigma}_v)_{21}\varphi_2,$$

$$\hat{\sigma}'_v\varphi_1 = \hat{\sigma}'_v e^{i\varphi} = e^{-i\varphi} = (\hat{\sigma}'_v)_{21}\varphi_2,$$

$$\hat{\sigma}''_v\varphi_1 = \hat{\sigma}''_v e^{i\varphi} = e^{-i\varphi} = (\hat{\sigma}''_v)_{21}\varphi_2.$$

Аналогічно,

$$\hat{C}_3\varphi_2 = \hat{C}_3 e^{-i\varphi} = e^{-i(\varphi+2\pi/3)} = e^{-2\pi i/3}e^{-i\varphi} = e^{-2\pi i/3}\varphi_2 = (C_3)_{22}\varphi_2,$$

$$\hat{C}_3^2\varphi_2 = \hat{C}_3^2 e^{-i\varphi} = e^{-i(\varphi+4\pi/3)} = e^{-4\pi i/3}e^{-i\varphi} = e^{-4\pi i/3}\varphi_2 = (C_3^2)_{22}\varphi_2,$$

$$\hat{\sigma}_v\varphi_2 = \hat{\sigma}'_v\varphi_2 = \hat{\sigma}''_v\varphi_2 = e^{i\varphi} = (\sigma_v)_{12}\varphi_1 = (\sigma_v')_{12}\varphi_1 = (\sigma_v'')_{12}\varphi_1.$$

Таким чином, матриці, які відповідають елементам групи C_{3V} в двохвимірному зображенні E, мають вигляд:

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},\ \hat{C}_3 = \begin{pmatrix} e^{\frac{2\pi i}{3}} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{2\pi i}{3}} \end{pmatrix},\ \hat{C}_3^2 = \begin{pmatrix} e^{\frac{4\pi i}{3}} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{4\pi i}{3}} \end{pmatrix},\ \hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}'_v = \hat{\sigma}''_v = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

а характери елементів дорівнюють

$$\chi^{(E)}(E) = 2,\ \chi^{(E)}(C_3) = \chi^{(E)}(C_3^2) = -1,\ \chi^{(E)}(\sigma_v) = \chi^{(E)}(\sigma_v') = \chi^{(E)}(\sigma_v'') = 0.$$

Незвідні зображення і характери елементів ізоморфних груп C_{3V}, D_3 наведені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4.

Незвідні зображення і характери елементів ізоморфних груп C_{3V}, D_3

C_{3V}		E	$2C_3$	$3\sigma_v$
	D_3	E	$2C_3$	$3U_2$
A_1, z	A_1	1	1	1
A_2	A_2, z	1	1	-1
E, x, y	E, x, y	2	-1	0

На завершення розгляду цього питання ознайомимось ще з одним зображенням групи C_{3V}, яке здійснюється трьома ортами $\bar{e}_1 = \bar{i},\ \bar{e}_2 = \bar{j},\ \bar{e}_3 = \bar{k}$. Це трьохвимірне звідне зображення називається векторним і позначається літерою V. В ньому матриця одиничного елемента є одиничною діагональною

3×3 матрицею, а матриці елементів C_3, C_3^2 – матриці коефіцієнтів перетворення векторів при повороті навколо осі z на кути $\frac{2\pi}{3}$ i $\frac{4\pi}{3}$:

$$\hat{E}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix},\ \hat{C}_3=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix},\ \hat{C}_3^2=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix}.$$

Якщо вісь x координатної системи вибрати в площині σ_V, тоді

$$\hat{\sigma}_V=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix},\quad \hat{\sigma}_V{}'=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix},\quad \hat{\sigma}_V{}''=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix}.$$

Характери елементів векторного зображення групи C_{3V} та ізоморфної з нею групи D_3 наведені в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5

Характери елементів векторного зображення групи C_{3V} та ізоморфної з нею групи D_3

C_{3V}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
V	3	0	1

Розкладемо це зображення на незвідні зображення групи C_{3V}. Користуючись формулою (8.8) та таблицями 4, 5, знаходимо:

$$a^{(A_1)}=0,\ a^{(A_2)}=0,\ a^{(E)}=1\ .$$

Таким чином, векторне зображення V містить одиничне зображення A_1 та двохвимірне зображення E групи C_{3V}.

5.6. Застосування теорії груп в квантовій механіці

5.6.1. Класифікація термів

Нехай G – група симетрії квантової системи, а $\hat{H}$ – її оператор Гамільтона. Система інваріантна щодо операцій групи G, тому гамільтоніан теж інваріантний відносно цих операцій, тобто комутує з операторами групи: $\hat{G}\hat{H} = \hat{H}\hat{G}$. В результаті інваріантним буде і стаціонарне рівняння Шредінгера системи $\hat{H}\psi = E\psi$.

Візьмемо певний рівень енергії системи $E = E_к$. Він, як правило вироджений, тобто йому відповідають кілька різних хвильових функцій $\psi_{к1}$, $\psi_{к2}$, ..., $\psi_{кf}$. Сукупність цих функцій разом із значенням енергії $E_к$ називають термом. Всі ці функції окремо і у вигляді лінійної комбінації задовольняють рівняння Шредінгера $\hat{H}\psi = E_к\psi$.

Запишемо рівняння Шредінгера для однієї з функцій терма $\psi_{кi}$ $\hat{H}\psi_{кi} = E_к\psi_{кi}$ і подіємо на нього оператором $\hat{G}$ групи G:

$$\hat{G}\hat{H}\psi_{кi} = \hat{G}E_к\psi_{кi},\ \hat{H}\hat{G}\psi_{кi} = E_к\hat{G}\psi_{кi},\ \hat{H}\psi_к' = E_к\psi_к'. \qquad (5.17)$$

Тут $\psi_к'$ - функція, яка утворюється в результаті дії оператора $\hat{G}$ на функцію $\psi_{кi}$. Таким чином, функція $\psi_к'$ теж задовольняє рівняння Шредінгера і відповідає енергії $E = E_к$. Це означає, що вона повинна дорівнювати лінійній комбінації функцій ψ_{kj}

$$\psi_к' = \hat{G}\psi_{кi} = \sum_{j=1}^{f} G_{ji}\psi_{kj}\,. \qquad (5.18)$$

Ця формула відповідає формулі (5.1), тобто хвильові функції терма $\psi_{к1}$, $\psi_{к2}$, ..., $\psi_{кf}$ здійснюють одне з незвідних зображень групи $\breve{G}$, є базисом цього зображення.

В результаті одержуємо важливий висновок: терми квантової системи класифікуються за незвідними зображеннями групи її симетрії, тобто хвильові функції терма здійснюють одне з її незвідних зображень, перетворюються за ним (за допомогою його матриць), або, кажуть, належать до нього.

Візьмемо, для прикладу, молекулу NH_3 група симетрії якої C_{3V}. Терми молекули класифікуються за незвідними зображеннями A_1, A_2, E групи C_{3V} (див. табл. 4). Якщо терм належить до одновимірного зображення A_1, йому відповідає лише одна хвильова функція (терм невироджений), яка інваріантна щодо всіх операцій групи. Якщо терм відноситься до одновимірного зображення A_2, він теж не вироджений, але його хвильова функція під дією операторів $\hat{\sigma}_v$, $\hat{\sigma}_v'$, $\hat{\sigma}_v''$ змінює знак. Нарешті, терм типу E двохкратно вироджений, йому відповідають дві хвильові функції. Збурення може зняти виродження, в результаті чого терм розщепиться на два терми (див. нижче).

5.6.2. Правила відбору для матричних елементів

Нехай терм квантової системи відноситься до незвідного зображення α групи симетрії G. Візьмемо одну з його хвильових функцій $\psi_i^{(\alpha)}$ і запишемо інтеграл по всьому конфігураційному простору:

$$\int \psi_i^{(\alpha)} d\tau = \int \hat{G}\psi_i^{(\alpha)} d\tau \,. \tag{5.19}$$

Обидва інтеграли в (5.19) рівні, тому що дія оператора Ĝ зводиться до перетворення координат, а при інтегруванні по всьому простору визначений інтеграл не залежить від вибору координатної системи.

Просумуємо тепер (4) по всіх елементах групи G:

$$\sum_G \int \psi_i^{(\alpha)} d\tau = \sum_G \int \hat{G}\psi_i^{(\alpha)} d\tau = \sum_G \int \sum_j G_{ji}\psi_j^{(\alpha)} d\tau = \sum_j \int \sum_G G_{ji}\psi_j^{(\alpha)} d\tau \,. \tag{5.20}$$

В лівій частині маємо множення інтеграла на число елементів G групи, тому що підінтегральна функція не залежить від G, а права частина залежить від типу незвідного зображення α.

Якщо α не є одиничним зображенням, тоді

$$\sum_G G_{ji} = 0 \,. \tag{5.21}$$

В справедливості цього співвідношення можна переконатись на прикладі матричних елементів двохвимірного зображення групи C_{3V}.
Тоді

$$G \int \psi_i^{(\alpha)} d\tau = 0, \ \int \psi_i^{(\alpha)} d\tau = 0. \tag{5.22}$$

У випадку коли α є одиничним зображенням, одержимо

$$\sum_G G_{ji} = \sum_G 1 = g \neq 0 \,. \tag{5.23}$$

І, відповідно,

$$\int \psi_i^{(\alpha)} d\tau \neq 0. \tag{5.24}$$

Розглянемо тепер інтеграл

$$I = \int \psi d\tau, \tag{5.25}$$

в якому ψ – довільна функція, що відноситься до деякого звідного зображення D. Функцію ψ можна розкласти за незвідним зображенням групи G, тоді

$$\mathrm{I} = \int \psi d\tau = \int \sum_{\alpha,i} \psi_i^{(\alpha)} d\tau = \sum_{\alpha,i} \int \psi_i^{(\alpha)} d\tau . \tag{5.26}$$

Якщо серед функцій $\psi_i^{(\alpha)}$ є функція, яка перетворюється за одиничним зображенням, тоді, згідно попередньому, інтеграл (5.25) буде відмінним від нуля за рахунок цієї функції. Отже, інтеграл (5.25) відмінний від нуля, якщо зображення D, за яким перетворюється функція ψ, містить одиничне зображення.

Застосуємо цей висновок, щоб встановити правила відбору для матричних елементів деякого оператора Â, тобто, щоб встановити без обчислення інтегралів, які з матричних елементів відмінні від нуля.

Матричний елемент оператора Â має вигляд

$$A_{ik} = \int \psi_i^{(\alpha)*} \hat{A} \psi_k^{(\beta)} d\tau , \tag{5.27}$$

де α, β – індекси термів, або мовою теорії груп, індекси незвідних зображень групи симетрії системи, а і, к – індекси хвильових функцій цих термів (індекси базисних функцій зображень α, β).

Підінтегральна функція $\psi = \psi_i^{(\alpha)} \hat{A} \psi_к^{(\beta)}$ перетворюється за деяким, взагалі кажучи звідним, зображенням D, яке є прямим добутком зображень, за якими перетворюються функції $\psi_i^{(\alpha)}$, Â, $\psi_к^{(\beta)}$.

$$D = \alpha \times D^{(A)} \times \beta. \tag{5.28}$$

Згідно зробленому вище висновку матричний елемент $A_{ік}$ відмінний від нуля, якщо зображення D містить одиничне зображення , або, еквівалентно, якщо прямий добуток зображень $\alpha \times D^{(A)}$ містить зображення β, бо раніше ми встановили, що прямий добуток зображення самого на себе завжди містить одиничне зображення.

Якщо оператор Â є скаляром, тобто інваріантом, який перетворюється за одиничним зображенням, матричний елемент $A_{ік}$ відмінний від нуля при умові α=β, тобто для квантових переходів між станами однакового типу (що відносяться до одного й того ж незвідного зображення).

Вектори перетворюються за векторним зображенням V, тому для векторного оператора Â $A_{ік} \neq 0$ при умові, що прямий добуток зображень $\alpha \times V$ містить зображення β.

Для прикладу розглянемо матричний елемент електродипольного моменту $\overline{P} = e\overline{r}$ молекули NH_3 (група симетрії C_{3V})

$$\overline{P}_{ik} = \int \psi_i^{(\alpha)*} \hat{\overline{P}} \psi_k^{(\beta)} d\tau . \tag{5.29}$$

Оператор $\hat{\bar{P}} = \bar{P}$ перетворюється за векторним зображенням V групи C_{3V}, а терми α, β можуть бути типу A_1, A_2, E (див. табл. 1).
Наведемо ще раз таблицю характерів елементів групи C_{3V} (таблиця 1) і користуючись таблицею 2 і формулами (5.17), (5.28), знайдемо характери прямих добутків зображень $\alpha \times V$:

Таблиця 1.

Характери елементів групи C_{3V}

C_{3V}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1, z	1	1	1
A_2	1	1	-1
E, x, y	2	-1	0

Таблиця 2.

C_{3V}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
V	3	0	1
$A_1 \times V$	3	0	1
$A_2 \times V$	3	0	-1
$E \times V$	6	0	0

Тепер знайдемо, скільки разів в добутках зображень містяться зображення A_1, A_2, E, тобто добутки зображень розкладемо за незвідними зображеннями групи C_{3V}:

$$\begin{aligned} &A_1xV: a^{(A_1)} = 1,\ a^{(A_2)} = 0,\ a^{(E)} = 1, \\ &A_2xV: a^{(A_1)} = 0,\ a^{(A_2)} = 1,\ a^{(E)} = 1, \\ &E\ \ xV: a^{(A_1)} = 1,\ a^{(A_2)} = 1,\ a^{(E)} = 2. \end{aligned} \tag{5.30}$$

Таким чином, $\bar{P}_{ik} \neq 0$ для наступних комбінацій термів: 1) α = A_1, β = A_1, E, 2) α = A_2, β = A_2, E, 3) α = E, β = A_1, A_2, E. Ці правила відбору записують у вигляді

$$\begin{aligned} &A_1, E \leftrightarrow A_1, E, \\ &A_2 \leftrightarrow A_2, E. \end{aligned} \tag{5.31}$$

З останнього випливає, що електродипольні переходи між термами типу A_1 та A_2 заборонені (в системах з групою симетрії C_{3V}).

Виконаємо тепер більш детальний аналіз. Оскільки

$$\bar{P} = e\bar{r} = e\left(x\bar{i} + y\bar{j} + z\bar{k}\right), \tag{5.32}$$

замість (14) одержимо три інтеграли:

$$(x_l)_{ik} = \int \psi_i^{(\alpha)*} x_l\ \psi_k^{(\beta)} d\tau,\ x_l = x, y, z. \tag{5.33}$$

Координати x, y перетворюються за незвідним зображенням E групи C_{3V} (див. табл. 3), тому спочатку знайдемо правила відбору для матричних елементів $(x)_{ik}$, $(y)_{ik}$. Для цього визначимо прямі добутки незвідних зображень $A_1 \times E$, $A_2 \times E$, $E \times E$ і розкладемо їх за незвідними зображеннями групи C_{3V}:

Таблиця 3.

Незвідні зображення E групи C_{3V}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1 \times E$	2	-1	0
$A_2 \times E$	2	-1	0
$E \times E$	4	1	0

Таблиця 4.

	$a^{(A)}$	$a^{(A)}$	$a^{(E)}$
$A_1 \times E$	0	0	1
$A_2 \times E$	0	0	1
$E \times E$	1	1	1

Отже, правила відбору для матричних елементів $(P_x)_{ік}$, $(P_y)_{ік}$ мають вигляд

$$E \leftrightarrow A_1, A_2, E. \tag{5.34}$$

Координата z перетворюється за одиничним зображенням A_1, тому матричний елемент $(P_z)_{ік}$ відмінний від нуля при $\alpha = \beta$:

$$A_1 \leftrightarrow A_1,\ A_2 \leftrightarrow A_2,\ E \leftrightarrow E. \tag{5.35}$$

Об‘єднуючи (5.34) та (5.35) одержимо правила відбору (5.31).

5.6.3. Зняття виродження під дією збурення

Теорія груп дозволяє в ряді випадків встановити зняття виродження без розв‘язування вікового рівняння.

Візьмемо квантову систему, наприклад, молекулу, з групою симетрії C_{4V} і розглянемо її двохкратно вироджений рівень енергії (терм) типу E, хвильові функції якого $\psi_1^{(E)}$, $\psi_2^{(E)}$ здійснюють двохвимірне незвідне зображення E групи C_{4V}.

Припустимо тепер, що на молекулу діє збурення, симетрія якого відповідає групі C_{2V}, яка є підгрупою групи C_{4V}. Симетрія групи C_{2V} нижча симетрії групи C_{4V} (група C_{2V} має менше елементів симетрії ніж група C_{4V}), тому групою симетрії збуреної молекули буде група C_{2V}, а функції $\psi_1^{(E)}$, $\psi_2^{(E)}$ здійснюватимуть деяке двохвимірне звідне зображення D групи C_{2V}, характери якого співпадають з характерами відповідних елементів групи C_{4V}.

Характери незвідного зображення E групи C_{4V} і характери незвідних зображень та зображення D групи C_{2V} наведені в наступних таблицях (див. табл. 1, табл. 2.):

Таблиця 1

Характери незвідного зображення E групи C_{4V}

C_{4V}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma'_v$
E, x, y	2	-2	0	0	0

Таблиця 2

Характери незвідних зображень та зображення D групи C_{2V}

C_{2v}	*E*	C_2	σ_v	σ'_v
A_1, z	1	1	1	1
B_2, y	1	-1	-1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1, x	1	-1	1	-1
D	2	-2	0	0

Розкладаючи звідне зображення D на незвідні зображення групи C_{2V} одержимо

$$a^{(A_1)} = a^{(A_2)} = 0, \quad a^{(B_1)} = a^{(B_2)} = 1.$$

Тобто, двохвимірне зображення D є сумою двох одновимірних зображень B_1 та B_2. Це означає, що двохкратно вироджений рівень енергії молекули під дією збурення розщеплюється на два підрівні типу B_1 та B_2.

§ 6. ДЕЯКІ КЛАСИ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИХ РІВНЯНЬ В СФЕРИЧНІЙ СИСТЕМІ КООРДИНАТ

6.1. Рівняння Лапласа в сферичних координатах

Рівняння Лапласа в координатах (r, θ, φ) записується таким чином:

$$\Delta U \equiv \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial u}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial u}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 u}{\partial\varphi^2}=0 \qquad (6.1)$$

З методу Фур'є, шукаємо розв'язок цього рівняння у вигляді похідної:

$$U(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi). \qquad (6.2)$$

Підставимо (6.2) в (6.1), отримаємо:

$$\frac{Y}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2R'\right)+\frac{R}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right\}=0.$$

Помножимо це рівняння на $\frac{r^2}{RY}$, прийдемо до виду:

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2R'\right)=\frac{1}{Y}\Lambda Y, \qquad (6.3)$$

де Λ – називають *оператор Лежандра*, рівний

$$\Lambda=-\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}. \qquad (6.4)$$

Прирівняємо обидві частини рівності (6.3) сталої λ, прийдемо до двох рівнянь:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2R'\right)-\lambda R=0, \qquad (6.5)$$

$$\Lambda Y-\lambda Y=0. \qquad (6.6)$$

Рівняння (6.6) в розгорнутому вигляді:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}+\lambda Y=0 \qquad (6.6')$$

Як видно, це рівняння з частинних похідних. Тому застосуємо метод Фур'є. Подамо $Y(\theta,\varphi)$ в вигляді похідної:

$$Y = V(\theta)\Phi(\varphi) \tag{6.7}$$

і підставимо цей вираз в (6.6'). Тоді

$$\frac{\Phi}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dY}{d\theta}\right)+\frac{V}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}+\lambda V\Phi = 0 .$$

Помножимо останню рівність на $\dfrac{\sin^2\theta}{\Phi V}$ і розділивши змінні, прийдемо до рівності:

$$\frac{\sin\Theta}{V}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta V'\right)+\lambda\sin^2\theta = \frac{\Phi''}{\Phi} .$$

Прирівняємо обидві частини до сталої v^2, отримаємо два звичайних диференційних рівняннь:

$$\Phi'' + v^2\Phi = 0 , \tag{6.8}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta V'\right)+\left(\lambda-\frac{v^2}{\sin^2\theta}\right)V(\theta) = 0 \tag{6.9}$$

Розвязок рівняння (6.8) нам зручно представитив показниковій формі:

$$\Phi(\varphi) = Ae^{iv\varphi} + Be^{-iv\varphi} . \tag{6.10}$$

Так як звичайна функція $\Phi(\varphi)$ задовольняє умову циклічності

$$\Phi(\varphi+2\pi) = \Phi(\varphi) ,$$

то робимо висновок, що значення v не може бути довільним, а є цілим числом:
$v = m = 1, 2,....$

Тобто, функція $\Phi(\varphi)$ прийме вигляд:

$$\Phi = Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi} , \tag{6.10'}$$

а рівняння (9) відповідно запишеться таким чином:

$$\frac{d^2V}{d\theta^2}+\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{dV}{d\theta}+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)V=0 \qquad (6.9')$$

Рівняння (9') називають *узагальненим рівнянням Лежандра*. Якщо ввести нову змінну $x=\cos\theta$ (при цьому $-1\le x\le 1$) і позначимо $V(\theta)=y(x)$, то узагаленене рівняння Лежандра прийме загальний вигляд[1]):
Перейдемо тепер до вивчення методів розв'язку рівнянь (6.9') і (6.5).

$$\left(1-x^2\right)y''-2xy'+\lambda y-\frac{m^2}{1-x^2}y=0 \qquad (6.11)$$

При m = 0 це рівняння має більш просту форму рівняння Лежанджа:

$$\left(1-x^2\right)y''-2xy'+\lambda y=0 \qquad (6.12)$$

Підставимо $\frac{d^2V}{d\theta^2}$ і $\frac{dV}{d\theta}$ в (6.9), приходимо до (6.11).
Таким чином, задача зводиться до знаходження розв'язку рівняння Лежандра (6.9') і радіального рівняння (6.5). Позначая їх інтеграли через $V(\theta)$ і $R(r)$, представимо шукану функцію у формі:

$$U(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta)\Phi(\varphi), \qquad (6.13)$$

де $\Phi(\varphi)$ має вигляд (6.10').

$$\frac{dV}{d\theta}=\frac{dy}{dx}\frac{dx}{d\theta}=-\sin\theta\cdot y',$$

$$\frac{d^2V}{d\theta^2}=\frac{d}{d\theta}\left(\frac{dV}{d\theta}\right)=\frac{d}{dx}\left(\frac{dV}{d\theta}\right)\frac{dx}{d\theta}=\left(1-x^2\right)y''.$$

[1] Дійсно, $x=\cos\theta$, $dx=-\sin\theta d\theta$. Тому

6.2. Рівняння Лежандра в сферичних координатах

Шукаємо інтеграл рівняння Лежандра (12) з змінними коефіцієнтами в вигляді ряду:

$$y(x)=\sum_{k=0}^{\infty}a_k x^k \, . \tag{6.14}$$

Продиференціюємо (6.14), отримаємо:

$$y'=\sum_{k=0}^{\infty}k a_k x^{k-1}\, , \tag{6.14'}$$

$$y''=\sum_{k=0}^{\infty}k(k-1)a_k x^{k-2}\, . \tag{6.14''}$$

Помножимо $y''(x)$ на $(1-x^2)$ і $y'(x)$ на $2x$ та підставивши одержані вирази в (6.12), при1демо до рівності:

$$\left(1-x^2\right)\sum_{k=0}^{\infty}k(k-1)a_k x^{k-2}-2x\sum_{k=0}^{\infty}k a_k x^{k-1}+\lambda\sum_{k=0}^{\infty}a_k x^k=0\, .$$

Перенесемо всі члени які містять x в κ-й степені, вправо:

$$\sum_{k=0}^{\infty}k(k-1)a_k x^{k-2}\equiv\sum_{k=0}^{\infty}\left[k(k-1)+2k-\lambda\right]a_k x^k\, ,$$

Або

$$\sum_{k=0}^{\infty}k(k-1)a_k x^{k-2}\equiv\sum_{k=0}^{\infty}\left[(k+1)-\lambda\right]a_k x^k\, . \tag{6.15}$$

Згідно (6.15) повинна мати місце рівність коефіцієнтів при однакових степенях в обох частинах рівності, то

$$(k+2)(k+1)a_{k+2}=\left[k(k+1)-\lambda\right]a_k\, .$$

Звідси отримаємо рекуррентну формулу:

$$a_{k+2}=\frac{k(k+1)-\lambda}{(k+2)(k+1)}a_k\, , \tag{6.16}$$

дозволяючи виразити всі додатні коефіцієнти ряду (6.14) через a_0 і весь від'ємний через a_1.

Таким чином, ряд (6.14) з коефіцієнтами, визначають за формулою (6.16) і з довільними значеннями a_0 і a_1 є загальним розв'язком рівняння Лежандра (6.12).

Звернимо увагу на те, що згідно рівнянню (6.16) при $a_1 = 0$ всі від'ємні коефіцієнти ряду (6.14) прямують до нуля ($a_3 = a_5 = a_7 = ... = 0$). При цьому отримаємо «додатній» ряд:

$$y_0\left(x\right) = a_0 + a_2 x^2 + a_4 x^4 + \ldots . \tag{6.17}$$

є частинним розв'язком рівняння (6.12). Аналогічно, покладемо $a_0 = 0$ (але $a_1 \neq 0$), отримаємо від'ємний ряд:

$$y_1\left(x\right) = a_1 x + a_3 x^3 + a_5 x^5 + \ldots , \tag{6.18}$$

представляє собою другий частинний розв'язок рівняння (6.12). При цьому коефіцієнти рядів (6.17) і (6.18) обчислимо за формулою (6.16).

Таким чином, загальне обчислення висхідного рівняння можна записати таким чином:

$$y\left(x\right) = Ay_0\left(x\right) + By_1\left(x\right). \tag{6.19}$$

Проте вважаємо, що завдання ще не може бути вирішено. Річ у тому, що в математичній фізиці нас цікавить не будь-який розв'язок, а тільки такі, які задовольняють умовні позначення, безперервність і крайність. Аналіз рядів (6.17) і (6.18) показує, що останнім вони не задовольняють. І тільки в спеціальному випадку, коли будь-яка з цих рядів «розривається» на деякому членові і містить можливе число елементів, тобто – многочленів, умова обмеженості функції, вираженої на виконуємому відрізку $-1 \leq x \leq 1$.

Це може мати місце, якщо згідно формули (6.16) деякий коефіцієнт прямує до нуля; потім всі подальші коефіцієнти стануть нулем автоматично. Залишається відмітити, що при $a_l \neq 0$ коефіцієнти a_{l+2} зникає тільки у випадку, якщо постійна λ рівна двом наступним похідним цілих чисел l і ($l + 1$):

$$\lambda = l\left(l+1\right). \tag{6.20}$$

Тільки при розв'язку рівності (6.20) можливо отримати кінцевий розв'язок рівняння Лежандра (6.12). При додатньому l необхідно вибрати частинний розв'язок $y_0\left(x\right)$, який в цьому випадку буде представлений многочленом l-й степеня. Якщо l від'ємний, ряд апелюватиме до многочлена l-го степеня, визначаючи $y_1\left(x\right)$.

Таким чином, відповідаючи умові (6.20) рівняння Лежандра

$$\left(1-x^2\right)y''-2xy'+l\left(l+1\right)y=0 \tag{6.12'}$$

має обмежений розв'язок, яке є многочленом l-го степеня. Притому l має розв'язок виду:

$$y_0\left(x\right)=a_0+a_2x^2+\ldots+a_lx^l \tag{6.18'}$$

а при від'ємних l має вид:

$$y_1\left(x\right)=a_1x+a_3x^3+a_5x^5+\ldots \tag{6.19'}$$

Коефіцієнти a_k знаходяться як в цьому, так і в іншому випадку визначивши через довільно вибраний a_0 або a_1 за формулою:

$$a_{k+2}=\frac{k\left(k+1\right)-l\left(l+1\right)}{\left(k+2\right)\left(k+1\right)}a_k, \tag{6.16'}$$

Многочлени (6.18') і (6.19'), в якому належні коефіцієнти a_0 або a_1 вибрані таким чином, що в точці $x = 1$ значення цих многочленів було рівне 1, прийнято називати *поліномом Лежандра* і позначають $P_l\left(x\right)$.

Підводячи підсумки, можна сказати, що рівняння Лежандра (6.12) тільки при $\lambda=l\left(l+1\right)$ має обмеження на відрізку $-1 \le x \le 1$ розв'язок, який з точністю до сталого множника є поліномом Лежандра $P_l\left(x\right)$.

6.3. Поліноми Лежандра

Познайомимося більш детально з властивостями різних поліномів Лежандра.

Перш за все знайдемо поліноми найменших степенів l = 0, 1, 2, 3. При $l = 0$ ми маємо многочлен нульового степеня, який є коефіцієнт a_0. Але щоб $P_0\left(1\right)=1$, потрібно прийняти $a_0 = 1$. Тобто

$$P_0\left(x\right)=1.$$

При $l = 1$ отримаємо многочлен першого степеня, він має вигляд a_1x. Щоб при $x = 1$ цей многочлен був рівний 1, необхідно прийняти $a_1 = 1$. Тобто

$$P_1\left(x\right)=x.$$

При l = 2 у многочлена другого степеня $a_0 + a_2 x^2$ коефіцієнт a_2 згідно (16') повинен бути рівний – $3a_0$. Тому

$$P_2(x) = a_0 - 3a_0 x^2.$$

Щоб при цьому $P_2(1) = 1$, стала a_0 необхідно вибрати рівній – ½, так щоб

$$P_2(x) = \frac{1}{2}\left(3x^2 - 1\right).$$

При l = 3 у многочлена третього степеня $a_1 x + a_3 x^3$ коефіцієнт a_3 виражаєть через a_1 за формулою (16') таким чином:

$$a_3 = \frac{1 \cdot 2 - 3 \cdot 4}{3 \cdot 2} a_1 = -\frac{5}{3} a_1.$$

Отже,

$$P_3(x) = a_1\left(x - \frac{5}{3} x^3\right).$$

В точці x = 1

$$P_3(1) = -\frac{2}{3} a_1.$$

Щоб $P_3 = 1$, потрібно прийняти $a_1 = -\frac{3}{2}$. Тобто,

$$P_3(x) = \frac{1}{2}\left(5x^3 - 3x\right).$$

Обчислення поліномів Лежандра більш високих степенів таким методом досьти важко. Зручніше користуватися так званою *формулою Родриго*:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \cdot \frac{d^l}{dx^l}\left(x^2 - 1\right)^l. \qquad (6.21)$$

Графіки деяких низчих поліномів Лежандра приведені на рис. 9.

Поліноми Лежандра володіють важливими властивостями ортогональності, виражаючими аналітично в тому, що інтеграл від похідної двох різних поліномів рівний нулю:

$$\int_{-1}^{1} P_\iota(x) P_{\iota'}(x)\, dx = 0,$$

якщо $\iota' \neq \iota$.

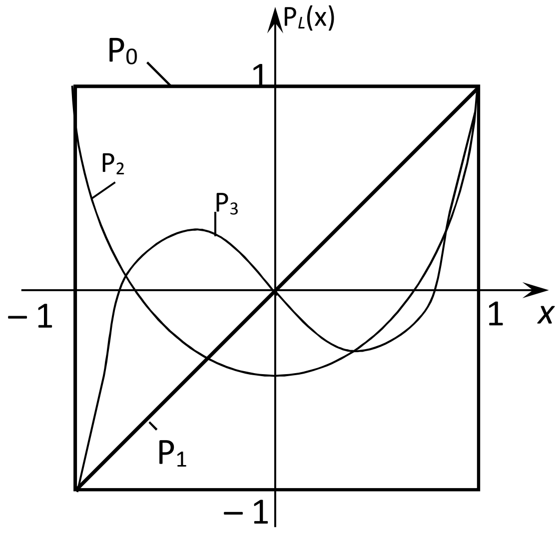

Рис. 9

До цих пір ми розглядували розв’язок простого рівняння Лежандра (6.12), яке є частинним випадком узагальненого Лежандра (6.11) є так званими приєднаних поліномів Лежандра $P_\iota^{(m)}(x)$, визначають наступною формулою Родриго:

$$P_\iota^{(m)}(x) = \left(1 - x^2\right)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_\iota(x). \qquad (6.22)$$

Звернимо увагу, що при $m > l$ має місце тотожність $P_\iota^{(m)}(x) \equiv 0$. Тому кожному значенню *l* співвідноситься *l* + 1 приєднаних поліномів Лежандра

$$P_\iota^{(m)}(x),$$

де *m* = 0, 1 ,2,…, *l*.

В якості прикладу знайдемо всі приєднані поліноми, відповідно *l* = 2.

Параметр *m* в цьому випадку може приймати значення 0, 1, 2, тобто можливі три поліноми: $P_2^{(0)} = P_2(x)$, $P_2^{(1)}$ і $P_2^{(2)}(x)$. Знайдемо кожний з них.

Із попереднього ми знаємо, що

$$P_2^{(0)} = P_2(x) = \frac{1}{2}\left(3x^2 - 1\right).$$

Далі, за формулою (6.22) знайдемо:

$$P_2^{(1)}(x) = \left(1 - x^2\right)^{\frac{1}{2}} \frac{d}{dx}\left[\frac{1}{2}\left(3x^2 - 1\right)\right] = 3x\sqrt{1 - x^2},$$

$$P_2^{(2)}(x) = \left(1 - x^2\right) \frac{d^2}{dx^2}\left[\frac{1}{2}\left(3x^2 - 1\right)\right] = 3\left(1 - x^2\right)$$

6.4. Сферичні та кульові функції

Повернемося до задачи, сформульовану в п. 1. Оскільки рівняння (6.11) отримали з (6.9') заміною незалежної змінної $\cos\theta = x$, то відомо, що рівняння (6.9') має кінцевий результат тільки в тому випадку, коли $\lambda = l(l+1)$Це рівняння прийме вигляд:

$$\frac{d^2V}{d\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{dV}{d\theta} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] V = 0 \tag{6.9''}$$

Інтеграл цього рівняння має вигляд:

$$V(\theta) = P_l^{(m)}(\cos\theta) \tag{6.23}$$

Таким чином, щоб знайти функцію $U(r,\theta,\varphi) = R(r) \cdot V(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$, залишилося ще знайти $R(r)$, що є розв'язком «радіального» рівняння (5). Спростимо це рівняння і зробимо заміну $\lambda = l(l+1)$:

$$r^2 R'' + 2rR' - l(l+1)R = 0\,. \tag{6.5'}$$

Це – диференційне рівняння типу Ейлера. Тому будемо шукати його розв'язок у вигляді:

$$R = r^s\,. \tag{6.24}$$

Підставимо в (6.5') R і його похідні $R' = sr^{s-1}$ і $R'' = s(s-1)r^{s-2}$, отримаємо:

$$s(s-1)r^s + 2sr^s - l(l+1)r^s = 0\,.$$

Скоротивши на r^s і провівши загальні перетворення, прийдемо до співвідношення:

$$s(s+1) = l(l+1),$$

Звідки

$$s_1 = l, \quad s_2 = -(l+1).$$

Тобто, загальний розв'язок рівняння (6.5') має вигляд:

$$R = C_1 r^l + C_2 r^{-(l+1)}\,.$$

Так як нас цікавить тільки кінечний розвязок для всіх внутрішніх точок шара (в тому числі і центру, де $r = 0$), то необхідно покласти $C_2 = 0$. Тоді

$$R = C_1 r^l . \tag{6.25}$$

В співвідношенні з рівністю (6.7), кінцевим розвязком рівняння (6) є сферична функція:

$$Y_l^{(m)}(\theta,\varphi) = V(\theta)\Phi(\varphi) = P_l^{(m)}(\cos\theta) e^{\pm im\varphi} . \tag{6.26}$$

Відомо, що для кожного l маємо $2l+1$ сферичної функції, співвідношення m = 0, 1, ..., l.
Похідна радіальної функції $R = r^l$ на будь-яку сферичну функцію $Y_l^{(m)}(\theta,\varphi)$ згідно (2) є частинним розв'язком рівняння Лапласа:

$$U_l^{(m)}(r,\theta,\varphi) = r^l Y_l^{(m)}(\theta,\varphi) = r^l P_l^{(m)}(\cos\theta)\cdot e^{\pm im\varphi} . \tag{6.27}$$

Функція $U_l^{(m)}(r,\theta,\varphi)$ називається шаровими. Загальний розв'язок рівняння (6.1) має вигляд:

$$U(r,\theta,\varphi) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{l} C_{lm} r^l P_l^{(m)}(\cos\theta)\left(Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi}\right). \tag{6.28}$$

В наступному параграфі розглянемо приклад розв'язку рівняння (6.1) для конкретної фізичної задачі.

§ 7. ПЕРЕТВОРЕННЯ ФУР'Є ТА ГАРМОНІЧНИЙ АНАЛІЗ

Складаючи гармонічні коливання різної частоти можна одержати складні коливання різного типу, що описуються відповідними функціями. Гармонічні коливання мають вигляд

$$x_1 = a_1 \cos\omega t, \quad x_2 = a_2 \sin\omega t , \tag{7.1}$$

а їх суму в загальній формі можна записати як

$$\sum_k F(\omega_k)(\cos \omega_k t + i \sin \omega_k t) = \sum_k F(\omega_k) e^{i\omega_k t} = f(t). \tag{7.2}$$

Змінюючи коефіцієнти $F(\omega_k)$ і набір частот ω_k, одержимо широкий клас функцій $f(t)$.

Перепишемо тепер (7.2) слідуючим чином:

$$f(t) = \sum_k F(\omega_k) e^{i\omega_k t} . \qquad (7.3)$$

Це співвідношення можна розглядати як розклад функції $f(t)$ в ряд.

Якщо частота ω змінюється неперервно в інтервалі $[-\infty; \infty]$, тоді замість суми слід записати інтеграл:

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega . \qquad (7.4)$$

Ця формула називається перетворенням Фур'є або розкладом функції $f(t)$ в інтеграл Фур'є. Функція $F(\omega)$ називається фур'є – образом, $f(t)$ - фур'є – прообразом.

Якщо функція $f(t)$ задана, то основним завданням є знаходження фур'є – образу $F(\omega)$.

Помножимо (7.4) на $e^{-i\omega' t}$ і проінтегруємо за часом, використовуючи зображення дельта – функції:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega' t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega-\omega')t} dt d\omega = 2\pi \int F(\omega) \delta(\omega - \omega') d\omega = 2\pi F(\omega'). \quad (7.5)$$

Опускаючи штрих біля частоти, одержимо

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt . \qquad (7.6)$$

Проаналізуємо тепер важливий випадок, коли функція $f(t)$ періодична:

$$f(t) = f(t+T). \qquad (7.7)$$

Підставивши (7.4) в (7.7) одержимо

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{F}(\omega) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega \mathrm{t}} \mathrm{d}\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{F}(\omega) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega(\mathrm{t}+\mathrm{T})} \mathrm{d}\omega, \Rightarrow 1 = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega \mathrm{T}} . \qquad (7.8)$$

З останнього рівняння випливає, що

$$\omega = \omega_k = \frac{2\pi}{T}k, \quad k \in Z. \tag{7.9}$$

Дискретність частоти означає, що в (7.4) замість інтеграла слід записати суму:

$$f(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} a_k e^{i\frac{2\pi}{T}kt}, \qquad a_k \equiv F(\omega_k), \tag{7.10}$$

яку перетворимо наступним чином:

$$f(t) = \sum_{k=-\infty}^{-1} a_k e^{i\frac{2\pi}{T}kt} + a_0 + \sum_{k=1}^{\infty} a_k e^{i\frac{2\pi}{T}kt} = \sum_{k=1}^{\infty} a_{-k} e^{-i\frac{2\pi}{T}kt} + a_0 + \sum_{k=1}^{\infty} a_k e^{i\frac{2\pi}{T}kt} =$$

$$= a_0 + \sum_{k=1}^{\infty}\left\{ a_{-k}\left(\cos\frac{2\pi}{T}kt - i\sin\frac{2\pi}{T}kt\right) + a_k\left(\cos\frac{2\pi}{T}kt + i\sin\frac{2\pi}{T}kt\right)\right\} =$$

$$= a_0 + \sum_{k=1}^{\infty}\left(A_k \cos\frac{2\pi}{T}kt + B_k \sin\frac{2\pi}{T}kt\right). \tag{7.11}$$

В (7.11) використані позначення

$$A_k = a_k + a_{-k}, \quad B_k = i(a_k - a_{-k}) \quad . \tag{7.12}$$

Таким чином, періодичну функцію $f(t)$ з періодом Т можна розкласти в ряд Фур‘є

$$f(t) = a_0 + \sum_{k=1}^{\infty}\left(A_k \cos\frac{2\pi}{T}kt + B_k \sin\frac{2\pi}{T}kt\right), \tag{7.13}$$

але необхідно вміти обчислювати коефіцієнти a_0, A_k, B_k.

Щоб знайти a_0 достатньо усереднити (7.13). Оскільки середні значення косинуса та синуса дорівнюють нулю, можна одразу записати

$$\overline{f(t)} \equiv \frac{1}{T}\int_0^T f(t)dt = a_0 . \tag{7.14}$$

Для знаходження коефіцієнтів $A_к$ помножимо (7.13) на $\cos\frac{2\pi}{T}k't$, а потім результат усереднимо:

$$\begin{aligned}&\overline{f(t)\cos\frac{2\pi}{T}k't} = a_0\overline{\cos\frac{2\pi}{T}k't} + \\ &+\sum_k\left(A_k\overline{\cos\frac{2\pi}{T}kt\cdot\cos\frac{2\pi}{T}k't} + B_k\overline{\sin\frac{2\pi}{T}kt\cdot\cos\frac{2\pi}{T}k't}\right).\end{aligned} \tag{7.15}$$

Ліва частина має вигляд

$$\overline{f(t)\cos\frac{2\pi}{T}k't} = \frac{1}{T}\int_0^T f(t)\cos\frac{2\pi}{T}k'tdt. \qquad (7.16)$$

В правій частині перший доданок дорівнює нулю. Другий доданок необхідно розглядати окремо для випадків $k \neq k'$ та $k = k'$.

Якщо $k \neq k'$ середнє значення При $k = k'$ добутку косинусів дорівнює добутку середніх значень косинусів, тобто нулю. маємо середнє значення квадрата косинуса, тобто $\frac{1}{2}$. Таким чином, другий доданок в (7.15) дорівнює $\frac{1}{2}A_k$.

Третій доданок дорівнює нулю, оскільки при $k \neq k'$ синус і косинус усереднюються окремо, а при $k = k'$ усереднюється $\sin 2\cdot\frac{2\pi}{T}kt$.

Отже

$$A_k = \frac{2}{T}\int_0^T f(t)\cdot\cos\frac{2\pi}{T}ktdt. \qquad (7.17)$$

Щоб одержати $B_к$ слід помножити (7.13) на $\sin\frac{2\pi}{T}k't$ і виконати усереднення. Тоді

$$B_k = \frac{2}{T}\int_0^T f(t)\cdot\sin\frac{2\pi}{T}ktdt. \qquad (7.18)$$

Повернемось ще раз до (7.13). Оскільки

$$\frac{2\pi}{T}k = \omega к, \quad \omega = \frac{2\pi}{T} \qquad (7.19)$$

можна записати

$$\begin{aligned} f(t) &= a_0 + A_1\cos\omega t + B_1\sin\omega t + A_2\cos 2\omega t + B_2\sin 2\omega t + \ldots + \\ &+ A_n\cos n\omega t + B_n n\sin\omega t + \ldots \end{aligned} \qquad (7.20)$$

Частота ω називається основною частотою, а доданки з цією частотою – основними гармоніками. Частоти 2ω, 3 ω, … називаються верхніми гармоніками.

Розклад негармонічної періодичної функції за гармоніками (за гармонічними функціями) називається гармонічним аналізом.

Приклад 1. Виконаємо гармонічний аналіз для функції, графік якої зображений на рис. 10.

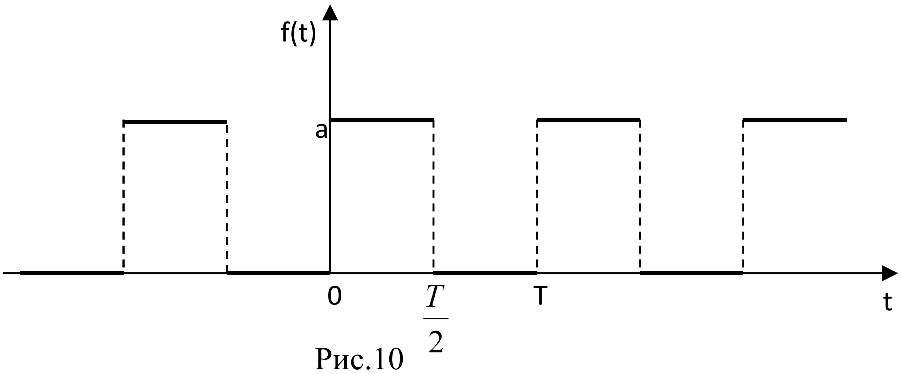

Рис.10

Знайдемо величину a_0:

$$a_0 = \overline{f(x)} = \frac{1}{T}\int_0^T f(t)dt = \frac{1}{T}\int_0^{\frac{T}{2}} adt + \frac{1}{T}\int_{\frac{T}{2}}^{T} 0\cdot dt = \frac{a}{2}. \tag{7.21}$$

Одержаний результат випливає і безпосередньо з графіка.

Обчислюємо коефіцієнти $A_к$:

$$A_k = \frac{2}{T}\int_0^T f(t)\cos\frac{2\pi}{T}ktdt = \frac{2}{T}\int_0^{\frac{T}{2}} a\cos\frac{2\pi}{T}ktdt = \frac{2a}{T}\cdot\frac{T}{2\pi k}\left(\sin\frac{2\pi}{T}kt\right)\Bigg|_0^{\frac{T}{2}} = 0. \tag{7.22}$$

Знаходимо коефіцієнти B_k:

$$B_k = \frac{2}{T}\int_0^T f(t)\sin\frac{2\pi}{T}ktdt = \frac{2}{T}\int_0^{\frac{T}{2}} a\sin\frac{2\pi}{T}ktdt = \frac{2a}{T}\cdot\frac{T}{2\pi k}\left(-\cos\frac{2\pi kt}{T}\right)\Bigg|_0^{\frac{T}{2}} = \\ = \frac{a}{k\pi}(1-\cos k\pi). \tag{7.23}$$

Таким чином

$$a_0 = \frac{a}{2},\ A_k = 0,\ B_1 = \frac{2a}{\pi},\quad B_2 = 0,\quad B_3 = \frac{2a}{3\pi},\ B_4 = 0,\quad B_5 = \frac{2a}{5\pi},\ \ldots \tag{7.24}$$

Тому розклад функції, зображеної на рис. 10 в ряд Фур‘є має вигляд

$$f(t) = \frac{a}{2} + \frac{2a}{\pi}\sin\frac{2\pi}{T}t + \frac{2a}{3\pi}\sin\frac{6\pi}{T}t + \frac{2a}{5\pi}\sin\frac{10\pi}{T}t + \ldots = \\ \frac{a}{2} + \frac{2a}{\pi}\left(\sin\omega\, t + \frac{1}{3}\sin 3\omega\, t + \frac{1}{5}\sin 5\omega\, t\right). \tag{7.25}$$

Якщо обмежитись трьома доданками

$$f_1(t) = \frac{a}{2} + \frac{2a}{\pi}\sin\omega\, t + \frac{2a}{3\pi}\sin 3\omega\, t\,,$$

то графік функції $f_1(t)$, зображений на рис. 11 наближається до графіка на рис. 10. Чим більшу кількість доданків брати в (7.25), тим повнішим буде співпадання графіків.

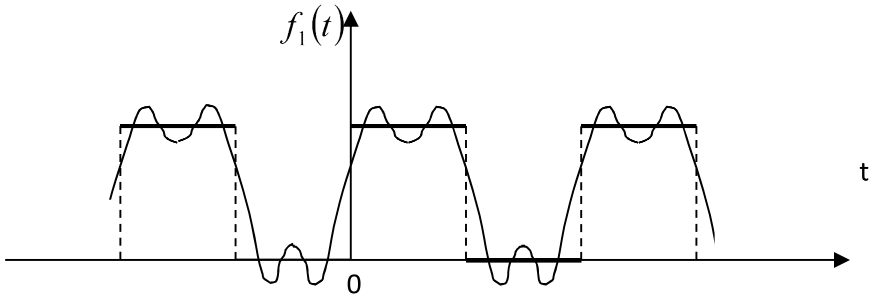

Рис.11.

Гармонічний аналіз має важливе значення в електрорадіотехніці. Припустимо, що коливальний контур має частоту власних коливань ω_0. Якщо до нього прикласти гармонічну напругу $U = U_0 \sin\omega_0\, t$, то виникне явище резонансу, але гармонічна напруга $U_1 = U_{01}\sin\frac{\omega_0}{3}t$ резонансу не викличе. Візьмемо тепер стрибкоподібну напругу (рис. 11) з $a=U_0$ і з періодом $T = \frac{6\pi}{\omega_0}$, тобто із частотою $\frac{1}{3}\omega_0$. Тоді згідно (7.25) така напруга містить гармоніки

t

$$U(t) = \frac{U_0}{2} + \frac{2U_0}{\pi}\sin\frac{\omega_0}{3}t + \frac{2U_0}{3\pi}\sin\omega_0 t + \frac{2U_0}{5\pi}\sin\frac{5}{3}\omega_0 t + \ldots,$$

серед яких є гармоніка з частотою ω_0, яка викличе в контурі резонанс.

§ 8. ВЕКТОРНІ ПРОСТОРИ

8.1. Визначення й найпростіші властивості

Нагадаємо, що *векторним простором* S над полем K називається адитивно записана абелева група, для елементів якої визначено дію множення на елементи поля K, що задовольняє вимогам:

$$c(u_1 + u_2) = cu_1 + cu_2 ,$$
$$(c_1 + c_2)u = c_1 u + c_2 u ,$$
$$c_1(c_2 u) = (c_1 c_2)u ,$$
$$1 \cdot u = u ,$$

де $c, c_1, c_2, 1$ – елементи поля K, u, u_1, u_2 – елементи векторного простору. Елементи векторного простору називатимемо *векторами*, елементи поля K для стислості називатимемо числами (хоча вони можуть мати й іншу природу).

Прикладами векторних просторів над полем **R** дійсних чисел можуть бути множини векторів на площині чи в просторі. Інші (вже над будь-яким полем K) приклади – матриці фіксованої будови, зокрема, рядки і стовпці з елементами з поля K, поліноми від однієї (чи декількох) букв із коефіцієнтами з поля K, поліноми обмеженого степеню з коефіцієнтами з поля K.

Дослідження векторних просторів складає зміст лінійної алгебри.

У застосуваннях лінійної алгебри до інших математичних дисциплін розглядаються переважно векторні простори над полями **C** та **R**. У теорії інформації корисними виявляються векторні простори над скінченними полями, особливо над полем GF(2) з двох елементів.

Відзначимо ще властивості нуля векторного простору.

1. $0 \cdot u = 0$. Справді, $0 \cdot u + 0 \cdot u = (0 + 0)u = 0 \cdot u$. Додавши до обох частин цієї рівності елемент, протилежний до $0 \cdot u$, отримаємо $0 \cdot u = 0$.
2. $c \cdot 0 = 0$. Справді, $c \cdot 0 + c \cdot 0 = c(0 + 0) = c \cdot 0$, звідки $c \cdot 0 = 0$.
3. Якщо $cu = 0$, то чи $c = 0$, чи $u = 0$. Справді, якщо $c \neq 0$, то існує c^{-1} і $c^{-1}cu = c^{-1}0 = 0$, тобто $u = 0$.

8.2. Лінійні комбінації, лінійна залежність і лінійна незалежність

Лінійною комбінацією векторів $u_1, u_2, \ldots, u_m$ з S називається вектор $c_1u_1 + c_2u_2 + \ldots + c_m u_m$ при $c_i \in K$. Зрозуміло, що лінійною комбінацією лінійних комбінацій векторів $u_1, \ldots, u_m$ є знову лінійна комбінація цих векторів.

Сукупність векторів $u_1, \ldots, u_m$ називається *лінійно незалежною*, якщо рівність $c_1u_1 + \ldots + c_m u_m = 0$ можлива тільки при $c_1 = \ldots = c_m = 0$. Якщо ж існують не рівні одночасно нулю $c_1, \ldots, c_m$ такі, що $c_1u_1 + \ldots + c_m u_m = 0$, то сукупність векторів $u_1, \ldots, u_m$ називається *лінійно залежною*.

Твердження 1. *Сукупність векторів* $u_1, \dots, u_m$ *лінійно залежна в тому і тільки в тому випадку, коли один з векторів є лінійною комбінацією інших.*

Твердження 2. *Якщо сукупність векторів* $u_1, \dots, u_m$ *лінійно незалежна, а сукупність* $u_1, \dots, u_m, u_{m+1}$ *лінійно залежна, то вектор* u_{m+1} *є лінійною комбінацією векторів* $u_1, \dots, u_m$.

Твердження 3. *Якщо вектори* $v_1, \dots, v_k$ *є лінійними комбінаціями векторів* $u_1, \dots, u_m$ *і* $k > m$, *то сукупність* $v_1, \dots, v_k$ *лінійно залежна.*

Доведення цих тверджень нічим не відрізняються від доведення аналогічних тверджень для рядків.

Сукупність векторів називається *породжуючою*, якщо всі вектори простору є їх лінійними комбінаціями. Якщо для простору S існує скінченна породжуюча система, то простір називається *скінченновимірним*, в протилежному випадку – *нескінченновимірним*. У скінченновимірному просторі не можуть існувати як завгодно великі (за кількістю векторів) лінійно незалежні сукупності векторів, тому що, згідно з твердженням 3, будь-яка сукупність векторів, що за кількістю векторів перевищує породжуючу сукупність, є лінійно залежною.

Простір матриць фіксованих розмірів і, зокрема, простір рядків фіксованої довжини є скінченновимірними, в якості породжуючої системи можна взяти матриці з одиницею на одній позиції та з нулями на інших.

Простір усіх поліномів від x вже нескінченновимірний, оскільки сукупність поліномів $1, x, x^2, \dots, x^n$ є лінійно незалежною при будь-якому n.

Надалі розглядатимемо скінченновимірні простори.

Твердження 4. *Будь-яка мінімальна (за кількістю векторів) породжуюча сукупність векторів є лінійно незалежною.*

Справді, нехай $u_1, \dots, u_n$ – мінімальна породжуюча сукупність векторів. Якщо вона лінійно залежна, то один з векторів, скажімо u_n, є лінійною комбінацією інших $u_1, \dots, u_{n-1}$ і будь-яка лінійна комбінація $u_1, \dots, u_{n-1}, u_n$ є лінійною комбінацією меншої сукупності векторів $u_1, \dots, u_{n-1}$, яка таким чином виявляється породжуючою.

Твердження 5. *Будь-яка максимальна (за кількістю векторів) лінійно незалежна сукупність векторів є породжуючою.*

Справді, нехай $u_1, \dots, u_n$ – максимальна лінійно незалежна сукупність і u – будь-який вектор простору. Тоді сукупність $u_1, \dots, u_n$ не буде лінійно незалежною, і, в силу твердження 2, вектор u є лінійною комбінацією $u_1, \dots, u_n$
.

Твердження 6. *Будь-яка лінійно незалежна породжуюча сукупність є мінімальною серед породжуючих і максимальною серед лінійно незалежних.*

Справді, нехай $u_1, \dots, u_n$ - лінійно незалежна породжуюча сукупність векторів. Якщо $v_1, \dots, v_k$ - якась інша породжуюча сукупність, то $u_1, \dots, u_n$ є лінійними комбінаціями $v_1, \dots, v_k$ і звідси робимо висновок, що $n \le k$, оскільки якби було $n > k$, то, в силу твердження 3, $u_1, \ldots, u_n$ була б лінійно залежною сукупністю. Нехай тепер $w_1, \ldots, w_m$ - певна лінійно незалежна сукупність. Вектори $w_1, \ldots, w_m$ є лінійними комбінаціями векторів $u_1, \ldots, u_n$ і, отже, $m \leq n$, оскільки при $m > n$, в силу того самого твердження 3, $w_1, \ldots, w_m$ складали б лінійно залежну сукупність.

Таким чином, у твердженнях 4, 5, 6 встановлено тотожність трьох понять – мінімальна породжуюча сукупність векторів, максимальна лінійно незалежна сукупність векторів і лінійно незалежна породжуюча сукупність.

Сукупність векторів, що задовольняє цим умовам, називається *базисом* простору, а кількість векторів, що складають базис, називається *розмірністю* простору. Розмірність простору S позначається $\dim S$. Таким чином, розмірність дорівнює максимальній кількості лінійно незалежних векторів (ми часто надалі будемо використовувати слова "лінійно незалежні" і "лінійно залежні вектори" замість "вектори, що складають лінійно залежну сукупність" і – відповідно – для лінійно незалежної сукупності) і мінімальній кількості породжуючих векторів.

Твердження 7. *Нехай $u_1, \ldots, u_m$ - лінійно незалежна сукупність векторів, причому їх кількість менша за розмірність простору. Тоді до них можна прилучити вектор u_{m+1} так, що сукупність $u_1, \ldots, u_m, u_{m+1}$ залишиться лінійно незалежною*.

Доведення. Розглянемо множину лінійних комбінацій $c_1u_1 + \ldots + c_mu_m$. Вона не вичерпує всього простору, адже $u_1, \ldots, u_m$ не складають породжуючої сукупності векторів. Візьмемо вектор, що не є лінійною комбінацією $u_1, \ldots, u_m$. Тоді $u_1, \ldots, u_m, u_{m+1}$ - лінійно незалежна сукупність, оскільки інакше u_{m+1} був би лінійною комбінацією векторів $u_1, \ldots, u_m$, в силу твердження 2.

З твердження 7 випливає, що будь-яку лінійно незалежну сукупність векторів можна доповнити до базису.

Це саме твердження та її доведення вказують на характер довільності у виборі базису. Справді, якщо взяти довільний ненульовий вектор, то його можна добудовувати до базису, взявши другий вектор як завгодно, тільки не лінійну комбінацію першого, третій як завгодно, тільки не лінійну комбінацію перших двох, і т.д.

До базису можна "спуститися", виходячи з довільної породжуючої сукупності.

Твердження 8. *Будь-яка породжуюча сукупність векторів містить базис*.

Справді, нехай $u_1, u_2, \ldots, u_m$ - породжуюча сукупність векторів. Якщо вона лінійно залежна, то один з її векторів є лінійною комбінацією інших, і його можна виключити з породжуючої сукупності. Якщо решта векторів лінійно залежні, то можна виключити ще один вектор, і т.д., доти, доки не залишиться лінійно незалежної породжуючої сукупності, тобто базису.

8.3. Координати вектора

Нехай $e_1, \dots, e_n$ - базис n-вимірного простору S над полем K і x – довільний вектор цього простору. Тоді x є лінійною комбінацією $e_1, \dots, e_n$:

$$x = x_1e_1 + x_2e_2 + \dots + x_ne_n$$

при $x_i \in K$.

Таке подання є єдиним. Справді, якщо $x = x_1'e_1 + x_2'e_2 + \dots + x_n'e_n$, то

$$(x_1' - x_1)e_1 + (x_2' - x_2)e_2 + \dots + (x_n' - x_n)e_n = 0,$$

і, в силу лінійної незалежності базису, $x_1' - x_1 = x_2' - x_2 = \dots = x_n' - x_n = 0$, тобто

$$x_1' = x_1, \quad x_2' = x_2, \dots, x_n' = x_n.$$

Коефіцієнти $x_1, x_2, \dots, x_n$ називаються координатами вектора x. Координати вектора будемо уявляти у вигляді стовпця.

Означення. Два векторних простори над тим самим полем називаються *ізоморфними*, якщо між їхніми елементами є взаємно однозначна відповідність (ізоморфізм), що зберігає лінійні комбінації.

З визначення зрозуміло, що образ у випадку ізоморфізму лінійно залежної сукупності векторів буде лінійно залежною сукупністю, образ лінійно незалежної сукупності буде лінійно незалежною сукупністю, образ породжуючої сукупності буде породжуючою сукупністю, і, отже, образом базису буде базис. Таким чином, ізоморфні скінченовимірні простори мають однакову розмірність.

Теорема. Скінченовимірні векторні простори, що мають однакову розмірність -ізоморфні.

Доведення.

Зіставлення кожного вектора n-вимірного простору S зі стовпцем з його координат відносно деякого базису здійснює ізоморфізм простору S і простору стовпців з елементами із K.

Справді, це зіставлення є взаємно однозначним і зберігає лінійні комбінації. А саме, якщо вектор x має координатний стовпець $(x_1, x_2, \dots, x_n)^T$ і y – стовпець $(y_1, y_2, \dots, y_n)^T$, то

$$x = x_1e_1 + x_2e_2 + \dots + x_ne_n, \quad y = y_1e_1 + y_2e_2 + \dots + y_ne_n$$

і

$$c_1x + c_2y = (c_1x_1 + c_2y_1)e_1 + (c_1x_2 + c_2y_2)e_2 + \dots + (c_1x_n + c_2y_n)e_n,$$

тобто стовпець із координат вектора c_1x+c_2y є лінійною комбінацією з коефіцієнтами c_1 і c_2 стовпців координат векторів *x* і *y*.

Отже, кожен скінченовимірний простір розмірності n ізоморфний простору стовпців з елементами із *K*. Легко перевірити, що відношення ізоморфізму є відношенням еквівалентності, отже, всі скінченовимірні векторні простори, що мають однакову розмірність –ізоморфні між собою.

8.4. Заміна базису і перетворення координат

Нехай у просторі *S* поряд із вихідним базисом $e_1,\dots,e_n$ розглядається інший базис $e_1', e_2', \dots, e_n$. Вектори, що складають цей базис, виражаються через вихідного базису лінійно, із коефіцієнтами з основного поля:

$$\begin{aligned} e_1' &= c_{11}e_1 + c_{21}e_2 + \dots + c_{n1}e_n\,, \\ e_2' &= c_{12}e_1 + c_{22}e_2 + \dots + c_{n2}e_n\,, \\ &\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ e_n' &= c_{1n}e_1 + c_{2n}e_2 + \dots + c_{nn}e_n \end{aligned} \tag{8.1}$$

(тут свідомо застосовано незвичайну індексацію: тут у матриці коефіцієнтів другий індекс позначає номер рядка і перший – номер стовпця).

Матриця

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{21} & \dots & c_{n1} \\ c_{12} & c_{22} & \dots & c_{n2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{1n} & c_{2n} & \dots & c_{nn} \end{pmatrix}$$

називається *матрицею заміни базису* $e_1, e_2, \dots, e_n$ на $e_1', e_2', \dots, e_n$.

У свою чергу, вектори вихідного базису виражаються через вектори нового:

$$\begin{aligned} e_1 &= b_{11}e_1' + b_{21}e_2' + \dots + b_{n1}e_n'\,, \\ e_2 &= b_{12}e_1' + b_{22}e_2' + \dots + b_{n2}e_n'\,, \\ &\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ e_n &= b_{1n}e_1' + b_{2n}e_2' + \dots + b_{nn}e_n'\,. \end{aligned}$$

Підставивши в ці формули замість $e_1', e_2', \dots, e_n$ їхні вирази через $e_1, e_2, \dots, e_n$, отримаємо:

$$\begin{aligned} e_1 &= d_{11}e_1 + d_{21}e_2 + \dots + d_{n1}e_n\,, \\ e_2 &= d_{12}e_1 + d_{22}e_2 + \dots + d_{n2}e_n\,, \\ &\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \end{aligned}$$

$$e_n = d_{1n}e_1 + d_{2n}e_2 + \ldots + d_{nn}e_n ,$$

де матриця

$$\begin{pmatrix} d_{11} & \ldots & d_{n1} \\ . & . & . \\ d_{1n} & \ldots & d_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11} & \ldots & b_{n1} \\ . & . & . \\ b_{1n} & \ldots & b_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & \ldots & c_{n1} \\ . & . & . \\ c_{1n} & \ldots & c_{nn} \end{pmatrix}.$$

В силу лінійної незалежності системи базисних векторів робимо висновок, що $d_{11} = d_{22} = \ldots = d_{nn} = 1$ і $d_{ij} = 0$ при $i \neq j$.

Отже, $\begin{pmatrix} d_{11} & \ldots & d_{n1} \\ . & . & . \\ d_{1n} & \ldots & d_{nn} \end{pmatrix}$ - одинична матриця, а матриці $\begin{pmatrix} c_{11} & \ldots & c_{n1} \\ . & . & . \\ c_{1n} & \ldots & c_{nn} \end{pmatrix}$ і $\begin{pmatrix} b_{11} & \ldots & b_{n1} \\ . & . & . \\ b_{1n} & \ldots & b_{nn} \end{pmatrix}$ взаємно обернені, і тому кожна з них є невиродженою.

З'ясуємо тепер, як змінюються координати векторів у разі заміни базису. З цією метою звернімося до координатного запису векторів. Формули (1) в координатах означають, що в базисі $e_1, e_2, \ldots, e_n$ вектор e_1' має координатний стовпець $(c_{11}, c_{21}, \ldots, c_{n1})^T$, вектор e_2' - стовпець $(c_{12}, c_{22}, \ldots, c_{n2})^T$, … , вектор e_n' - стовпець $(c_{1n}, c_{2n}, \ldots, c_{nn})^T$. Нехай вектор x має координатний стовпець $(x_1, x_2, \ldots, x_n)^T$ у базисі $e_1, e_2, \ldots, e_n$ і стовпець $(x_1', x_2', \ldots, x_n')^T$ - у базисі $e_1', e_2', \ldots, e_n$. Тоді $x = x_1'e_1' + x_2'e_2' + \ldots + x_n'e_n'$. Порівнюючи координати відносно до базису $e_1, e_2, \ldots, e_n$ у лівій і правій частині останньої рівності, отримаємо

$$\begin{aligned} x_1 &= c_{11}x_1' + c_{12}x_2' + \ldots + c_{1n}x_n', \\ x_2 &= c_{21}x_1' + c_{22}x_2' + \ldots + c_{2n}x_n', \\ &. \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \\ x_1 &= c_{11}x_1' + c_{12}x_2' + \ldots + c_{1n}x_n'. \end{aligned}$$

Матриця $\begin{pmatrix} c_{11} & \ldots & c_{1n} \\ . & . & . \\ c_{n1} & \ldots & c_{nn} \end{pmatrix}$ називається *матрицею перетворення координат*. Вона транспонована з матрицею заміни базису. Її елементи є коефіцієнтами в лінійних виразах вихідних координат через старі.

Матриця, обернена до транспонованої для деякої матриці, називається *контраградієнтною* з нею. Таким чином, матриця, що дає вираз нових координат через вихідні, контраградієнтна з матрицею заміни базису або, що є те саме, координати вектора змінюються *контраваріантно* з векторами базису.

Легко побачити, що матриця, контраградієнтна з добутком матриць, дорівнює добутку контраградієнтних у тому самому порядку. Справді,

$$\left(\left(A_1 A_2 \dots A_k\right)^T\right)^{-1} = \left(A_k^T \dots A_2^T A_1^T\right)^{-1} = \left(A_1^T\right)^{-1}\left(A_2^T\right)^{-1} \dots \left(A_k^T\right)^{-1}.$$

Таким чином, перехід до контраградієнтних є автоморфізмом у групі всіх невироджених матриць.

ЛІТЕРАТУРА

Основна

1. Вакарчук І. О. Квантова механіка. – 4-е видання, доповнене. – Л.: ЛНУ ім. Івана Франка, 2012. – 872 с.
2. Висоцький В. І. Квантова механіка та її використання в прикладній фізиці. – К.: ВПЦ "Київський університет", 2008. – 367 с.
3. Ткачук В. М. Фундаментальні проблеми квантової механіки. – Л.: ЛНУ ім. Івана Франка, 2011. – 144 с.
4. Федорченко А. М. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика // Теоретична фізика. – К.: Вища школа, 1993. – Т. 2. – 415 с.
5. Юхновський І. Р. Основи квантової механіки. – К.: Либідь, 2002. – 392 с.
6. Венгер Є.Ф., Грибань В.М., Мельничук О.В. Основи квантової механіки. – К.: Вища школа, 2002. – 288 с.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория // Теоретическая физика. – М.: Физматлит, 2008. – Т. 3. – 800 с.

Додаткова

1. Венгер Є.Ф., Грибань В.М., Мельничук О.В.Основи теоретичної фізики. – К.: Вища школа, 2011. – 432 с.
1. Гельман Г. Г. Квантова хімія. – К.: ОНТИ, 1937. – 546 с.
2. Майер І. Вибрані глави квантової хімії: докази теорем та виведення формул. – БІНОМ. Лабораторія знань, 2006. – 384 с. ISBN 5-94774-499-6.
3. Ейрінгом Г. Уолтер Дж., Кімбол Дж. Квантова хімія. Пер з англ. – ГІЛ, 1948. – 528 с.
4. Козман У. Введення в квантову хімію. – К.: ІЛ, 1960. – 558 с.
5. Давтян О. К. Квантова хімія. – К.: Вища школа, 1962. – 784 с. gen.lib.rus.ec / get? md5 = 98d12f7c1a67c8f6e5fdab7067ff707a
6. Кругляк Ю. А., Квакуш В. С., Дядюша Г. Г., Хільченко В. І. Методи обчислень у квантовій хімії. Розрахунок пі-електронної структури молекул простими методами молекулярних орбіталей. – Київ: Наукова думка, 1967. – 161 с.
7. Левін А. А. Введення в квантову хімію твердого тіла. – К.: Хімія, 1974. – 240 с.

ДЛЯ НОТАТОК

Навчальне видання

ШЕВЧУК Олександр Григорович

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ З КУРСУ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

ЧАСТИНА ІІ. Спеціальні задачі та методи квантової механіки

Навчальний посібник

Технічний редактор – І. П. Борис
Верстка, макетування – О. В. Борщ

Книга друкується в авторському редагуванні.

Підписано до друку 30.08.23 р.	Формат 60х84/16	Папір офсетний
Гарнітура Times	Обл.-вид. арк. 8,7	Електронне вид-ня
Замовлення № 822	Ум. друк. арк. 10,11	

Ніжинський державний університет
імені Миколи Гоголя.
м. Ніжин, вул. Воздвиженська, 3А
(04631) 7–19–72
E-mail: vidavn_ndu@ukr.net
www.ndu.edu.ua

Свідоцтво суб’єкта видавничої справи
ДК № 2137 від 29.03.05 р.