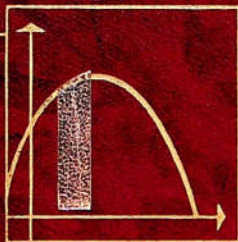


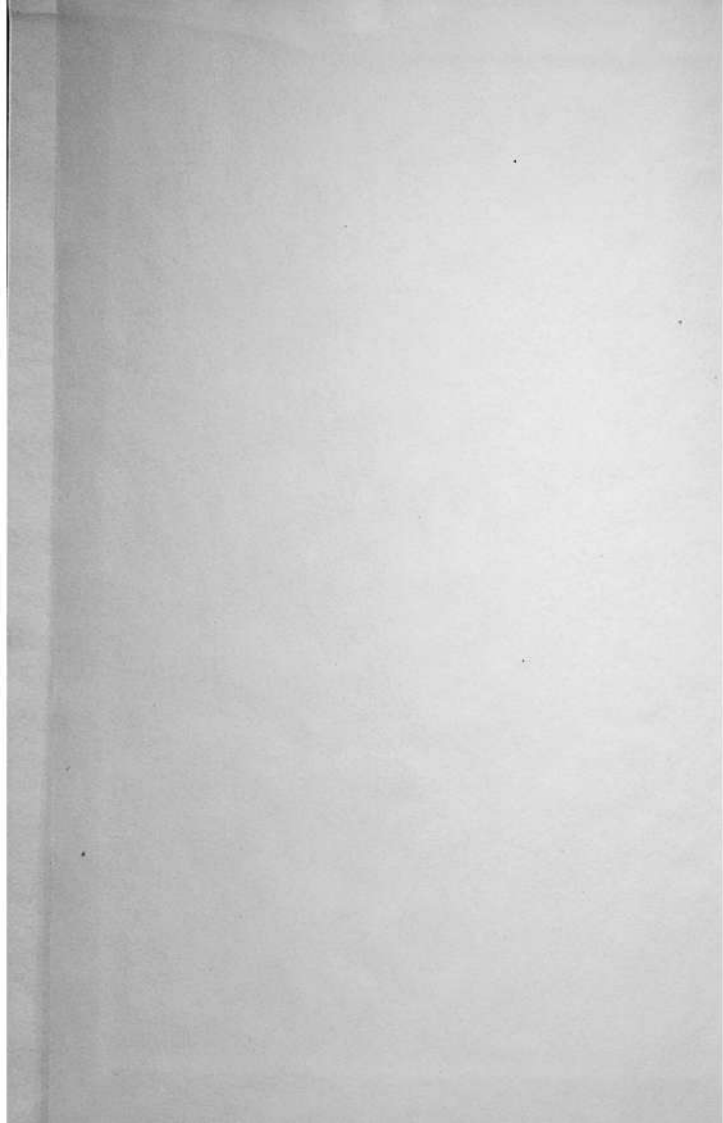
Є. Ф. Венгер, В. М. Грибань, О. В. Мельничук

# ОСНОВИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ



$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$

«Вища школа»



Є. Ф. Венгер, В. М. Грибань, О. В. Мельничук

# ОСНОВИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

*Рекомендовано  
Міністерством освіти і науки України*

Навчальний посібник для студентів  
фізико-математичних спеціальностей вищих педагогічних  
навчальних закладів

КИЇВ  
«ВИЩА ШКОЛА»  
2002

УДК530.145(075.8)

ББК 22.31я73

B29

Гриф надано Міністерством освіти  
і науки України (лист від 28.01.2002 р.  
№ 14/18.2-176)

Рецензенти: д-р фіз.-мат. наук, проф., лауреат Державної премії України, засл. діяч науки і техніки України П. І. Баранський;  
д-р фіз.-мат. наук, проф. М. І. Гриценко

Редакція літератури з економіки і фундаментальних наук  
Редактор В. Ф. Хміль

**Венгер Є. Ф. та ін.**

B29 Основи квантової механіки: Навч. посіб. / Є. Ф. Венгер, В. М. Грибань, О. В. Мельничук. — К.: Вища шк., 2002. — 286 с.: іл.

ISBN 966-642-106-2

Викладено фундаментальні поняття і закони квантової механіки, описано їх застосування у простих системах. Розглянуто найпростіші задачі та наближені методи квантової механіки, розв'язування квантово-механічних задач, теорію випромінювання, елементи теорії симетрії, пружні коливання кристала тощо. Виклад математичних методів квантової механіки супроводжується обчисленням конкретних фізичних величин, які можна вимірювати експериментально.

Для студентів фізико-математичних спеціальностей вищих педагогічних навчальних закладів.

УДК 530.145(075.8)

ББК 22.31я73

ISBN 966-642-106-2

© Є. Ф. Венгер, В. М. Грибань,  
О. В. Мельничук, 2002

|  |    |
|--|----|
| Вступ .....  | 6  |
| <b>Розділ 1. Хвильова функція</b>  |    |
| 1.1. Особливості поведінки мікрочастинок .....   | 10 |
| 1.2. Опис стану за допомогою хвильової функції .....   | 13 |
| 1.3. Принцип суперпозиції станів .....   | 17 |
| <b>Розділ 2. Оператори у квантовій механіці</b>  |    |
| 2.1. Зображення фізичних величин операторами .....   | 20 |
| 2.2. Обчислення середніх значень фізичних величин.<br>Вигляд операторів фізичних величин ..... | 23 |
| 2.3. Власні функції та значення операторів, їхній фізичний зміст .....                         | 26 |
| 2.4. Власні значення і функції операторів імпульсу<br>та проєкції моменту імпульсу .....       | 32 |
| 2.5. Умови сумісної вимірюваності фізичних величин .....                                       | 34 |
| 2.6. Співвідношення невизначеностей Гейзенберга .....  | 37 |
| <b>Розділ 3. Рівняння Шредінгера</b>   |    |
| 3.1. Загальне (часове) рівняння Шредінгера .....   | 40 |
| 3.2. Рівняння неперервності .....  | 42 |
| 3.3. Стаціонарні стани .....   | 44 |
| 3.4. Зміна середніх значень фізичних величин із часом .....                                    | 46 |
| 3.5. Квантові рівняння руху. Теорема Еренфеста .....   | 48 |
| 3.6. Закони збереження та їх зв'язок із симетрією .....  | 50 |
| 3.7. Граничний перехід до класичної механіки .....   | 56 |
| <b>Розділ 4. Найпростіші задачі квантової механіки.<br/>Одновимірний рух</b>                   |    |
| 4.1. Загальні властивості одновимірного руху .....   | 59 |
| 4.2. Частинка в потенціальній ямі<br>з абсолютно непрозорими стінками .....                    | 61 |
| 4.3. Частинка у потенціальній ямі скінченної глибини .....                                     | 65 |
| 4.4. Проходження частинки через потенціальний бар'єр .....                                     | 69 |
| 4.5. Лінійний гармонічний осцилятор .....  | 75 |
| <b>Розділ 5. Частинка в центрально-симетричному полі</b>                                       |    |
| 5.1. Загальні властивості руху частинки в центральному полі .....                              | 83 |
| 5.2. Радіальне рівняння Шредінгера .....   | 88 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.3. Електрон у полі ядра. Хвильові функції та спектр енергії ..... | 91  |
| 5.4. Атом гідрогену. Аналіз результатів .....                       | 95  |
| 5.5. Струми в атомі. Магнітний момент атома .....                   | 97  |
| 5.6. Модель оптичного спектра для атомів лужних металів .....       | 100 |

#### **Розділ 6. Спін електрона**

|   |     |
|---|-----|
| 6.1. Експериментальні основи .....                        | 102 |
| 6.2. Спінові функції .....                                | 104 |
| 6.3. Оператори спіну .....                                | 106 |
| 6.4. Повні механічний і магнітний моменти електрона ..... | 109 |
| 6.5. Формула тонкої структури .....                       | 113 |

#### **Розділ 7. Наближені методи квантової механіки**

|   |     |
|---|-----|
| 7.1. Елементи теорії зображень .....                        | 115 |
| 7.2. Стационарна теорія збурень для невиджених рівнів ..... | 120 |
| 7.3. Теорія збурень за наявності двох близьких рівнів ..... | 124 |
| 7.4. Стационарна теорія збурень для вироджених рівнів ..... | 128 |
| 7.5. Дисперсійні сили ван дер Ваальса .....                 | 129 |

#### **Розділ 8. Системи тотожних частинок**

|   |     |
|---|-----|
| 8.1. Принцип тотожності. Симетричні та антисиметричні стани .....     | 133 |
| 8.2. Хвильові функції систем бозонів і ферміонів. Принцип Паулі ..... | 135 |
| 8.3. Атом гелію. Парагелій та ортогелій .....                         | 138 |
| 8.4. Обмінна взаємодія електронів .....                               | 140 |

#### **Розділ 9. Багатоелектронні атоми. Молекула**

|   |     |
|---|-----|
| 9.1. Метод самоузгодженого поля Хартрі — Фока ..... | 145 |
| 9.2. Періодична система елементів .....             | 147 |
| 9.3. Стани багатоелектронного атома. Терми .....    | 155 |
| 9.4. Молекула. Іонний зв'язок .....                 | 159 |
| 9.5. Молекула водню. Ковалентний зв'язок .....      | 161 |

#### **Розділ 10. Атом у магнітному та електричному полях**

|  |     |
|--|-----|
| 10.1. Гамільтоніан електрона в магнітному полі ..... | 167 |
| 10.2. Атом у магнітному полі. Ефект Зеемана .....    | 169 |
| 10.3. Атом у зовнішньому електричному полі .....     | 174 |
| 10.4. Парамагнетизм і діамагнетизм атомів .....      | 178 |
| 10.5. Феромагнетизм .....                            | 182 |

#### **Розділ 11. Теорія випромінювання**

|  |     |
|--|-----|
| 11.1. Імовірності квантових переходів під дією залежного від часу збурення .....               | 187 |
| 11.2. Імовірність випромінювання атомом фотона в електродипольному наближенні .....            | 190 |
| 11.3. Співвідношення невизначеностей для енергії та часу. Природна ширина рівнів енергії ..... | 194 |
| 11.4. Правила відбору .....  | 197 |
| 11.5. Спонтанне та індуковане випромінювання. Коефіцієнти Ейнштейна .....                      | 200 |

#### **Розділ 12. Електрони в кристали**

|   |     |
|---|-----|
| 12.1. Кристалічна структура. Пряма й обернена ґратки кристала ..... | 206 |
|---|-----|

|  |     |
|--|-----|
| 12.2. Адиабатичне й одноелектронне наближення .....                          | 208 |
| 12.3. Оператор трансляції. Хвильовий вектор.<br>Хвильова функція Блоха ..... | 210 |
| 12.4. Зонна структура спектра енергії електрона .....                        | 215 |
| 12.5. Метали, діелектрики, напівпровідники .....                             | 221 |
| 12.6. Ефективна маса електрона .....   | 224 |

### Розділ 13. Пружні коливання кристала

|   |     |
|---|-----|
| 13.1. Коливання одноатомного лінійного ланцюга .....          | 229 |
| 13.2. Нормальні координати та осцилятори .....                | 232 |
| 13.3. Квантування пружних коливань кристала. Фонони .....     | 234 |
| 13.4. Пружні коливання у двоатомному лінійному кристалі ..... | 236 |
| 13.5. Фонони у тривимірному кристалі .....                    | 239 |

### Розділ 14. Елементи теорії симетрії

|   |     |
|---|-----|
| 14.1. Симетрія та її елементи .....                       | 243 |
| 14.2. Загальні відомості про групи .....                  | 244 |
| 14.3. Точкові групи .....                                 | 245 |
| 14.4. Зображення груп .....                               | 246 |
| 14.5. Незвідні зображення точкових груп .....             | 251 |
| 14.6. Застосування теорії груп у квантовій механіці ..... | 257 |

### Додатки

|  |     |
|--|-----|
| <i>Додаток I.</i> Дельта-функція Дірака .....                                  | 263 |
| <i>Додаток II.</i> Оператори моменту імпульсу<br>у сферичних координатах ..... | 265 |
| <i>Додаток III.</i> Власні значення і функції оператора $L^2$ .....            | 267 |
| <i>Додаток IV.</i> Оператор $\nabla$ у сферичних координатах .....             | 270 |
| <i>Додаток V.</i> Оператори Паулі .....  | 271 |
| <i>Додаток VI.</i> Обчислення деяких ґраткових сум .....                       | 273 |
| <i>Додаток VII.</i> Наближення сильно зв'язаного електрона .....               | 275 |
| <i>Додаток VIII.</i> Основні формули векторного аналізу .....                  | 279 |
| <i>Список використаної та рекомендованої літератури .....</i>                  | 282 |
| <i>Предметний покажчик .....</i>   | 283 |

*Квантова механіка* – теорія, що встановлює способи опису і закони руху мікрочастинок: молекул, атомів, елементарних частинок та їх систем. Вона посідає особливе місце серед інших фізичних дисциплін, оскільки її поняття і методи широко використовуються в інших розділах фізики: статистичній фізиці, фізиці атомного ядра й елементарних частинок, астрофізиці, фізиці твердого тіла та ін.

Квантова механіка відіграла вирішальну роль у розумінні багатьох фізичних явищ. Її закони дали змогу пояснити будову молекул, атомів та атомних ядер, природу атомних і молекулярних спектрів, хімічного зв'язку та періодичної системи елементів. Вони є фундаментом наук про будову речовини, основою теорії металів, діелектриків і напівпровідників, феромагнетизму, надпровідності, надплинності тощо. Стосовно астрофізики та космології квантова механіка пояснює джерела енергії зірок, природу білих карликів і нейтронних зірок, утворення у Всесвіті хімічних елементів тощо.

Нині квантова механіка, залишаючись теоретичною дисципліною, значною мірою набула рис прикладної науки: на її основі створено квантові підсилювачі електромагнітного випромінювання й лазери, квантові стандарти частоти, атомні годинники, тунельні діоди і багато інших пристроїв.

Квантова механіка сформувалася, коли з'ясувалося, що при вивченні явищ мікросвіту класична механіка незастосовна. Класична механіка стала граничним випадком квантової механіки. Сфери їх використання визначаються сталою Планка  $\hbar$ . Якщо в системі величина  $S$ , що має розмірність кванта дії, значно перевищує  $\hbar$ , тобто  $S \gg \hbar$ , то застосовна класична механіка, інакше слід користуватися квантовою механікою.

Цей посібник стосується основ нерелятивістської квантової механіки, коли швидкості мікрочастинок задовольняють умову  $v \ll c$ . Якщо ж швидкості мікрочастинок наближаються до швидкості світла у вакуумі ( $c \approx 3 \cdot 10^8$  м/с), то стають можливи-



ми якісно нові процеси взаємоперетворення та народження нових елементарних часток. Останні вивчаються релятивістською квантовою теорією, що тісно пов'язана з квантовою електродинамікою і квантовою теорією поля.

Основні положення квантової механіки були сформульовані у 1925—1928 рр. як наслідок досить тривалого аналізу двох груп експериментальних даних, які свідчили про незастосовність класичної механіки та класичної електродинаміки до процесів взаємодії випромінювання з речовиною (проблеми теплового випромінювання і фотоефекту), а також до внутріатомних процесів (проблеми стійкості атома та лінійчастого характеру атомних спектрів).

Перший крок у вирішенні цих проблем зробив у 1900 р. М. Планк, висловивши припущення про те, що випромінювання відбувається дискретно, порціями (квантами), енергія яких пропорційна частоті:  $E = h\nu$ . Коефіцієнт пропорційності дістав назву *сталой Планка*  $\hbar = h/(2\pi) = 1,05 \cdot 10^{-34}$  Дж · с. Це припущення дало можливість М. Планку вивести формулу для визначення спектральної випромінювальної здатності абсолютно чорного тіла, що відповідала експериментальним даним.

Розвиваючи ідею М. Планка, А. Ейнштейн у 1905 р. висловив думку, згідно з якою світло не лише випромінюється дискретно, а й існує також у вигляді сукупності квантів, названих пізніше *фотонами*. Енергія та імпульс фотона відповідно становлять  $E = \hbar\omega$ ,  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ , де  $\omega$  — циклічна частота випромінювання;  $k$  — хвильовий вектор ( $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ , де  $\lambda$  — довжина хвилі). Ця гіпотеза дала можливість А. Ейнштейну розв'язати проблему фотоефекту.

Таким чином, було встановлено, що світло характеризується подвійною природою: воно має і корпускулярні, тобто квантові, і хвильові властивості. При дифракції світло виявляє хвильові властивості, а у фотоефекті — квантові. Це явище називається *корпускулярно-хвильовим дуалізмом*. Слід зазначити, що квантові властивості світла яскраво проявляються також в ефекті Комптона, досліді Боте та в інших явищах.

Наступний важливий крок зробив у 1924 р. Л. де Бройль, поширивши корпускулярно-хвильовий дуалізм на мікрочастинки. Фотону зіставляється плоска монохроматична електромагнітна хвиля; тому, за гіпотезою де Бройля, кожній вільній частинці теж слід зіставляти деяку плоску монохроматичну хвилю (але не електромагнітної природи), довжина якої пов'язана з імпульсом частинки співвідношенням  $\lambda = 2\pi\hbar/p$ . У 1927 р. гіпотеза де Бройля була експериментально підтверджена дослідями К. Девіссона і Л. Джермера стосовно дифракції електронів.

Ця лінія досліджень була завершена у 1926 р., коли Е. Шредінгер запропонував рівняння, яке описує поведінку хвиль де Бройля у зовнішніх полях і яке стало основним рівнянням хвильової (квантової) механіки. Статистичний зміст хвиль де Бройля встановив у 1926 р. М. Борн.

Трохи інший напрям досліджень був започаткований у 1907 р. працею А. Ейнштейна з квантової теорії теплоємностей. У цій праці на основі гіпотези М. Планка сформульовано ідею квантування енергії осциляторів різної природи. Розглядаючи атоми кристала як осцилятори з квантовою енергією  $E_n = n h \nu$ , А. Ейнштейн довів, що теплоємність кристала залежить від його температури. Теорія теплоємностей А. Ейнштейна була вдосконалена П. Дебаєм і відіграла важливу роль у розвитку квантової теорії твердого тіла.

Ідею квантування використав пізніше Н. Бор, розробивши у 1913 р. теорію атома водню. У теорії Н. Бора атом гідрогену розглядався як система, в якій електрон обертається по коловій орбіті навколо ядра. Використовуючи принцип квантування орбіт  $mvr = n h$ , що впливає з квантування енергії осцилятора, Н. Бор показав, що електрон може обертатися лише по дозволених орбітах, і вивів формулу Бальмера, пояснивши природу лінійчастих спектрів. Теорія Н. Бора, незважаючи на її напівкласичний характер та пов'язані з цим труднощі, мала велике значення для становлення квантової механіки.

Обмеженість теорії Н. Бора свідчила про незастосовність класичних понять координати, траєкторії, швидкості до електрона атома. Тому у 1925 р. В. Гейзенберг побудував *матричну механіку*, в якій зазначені поняття не використовувались, а фізичні величини зображались матрицями, тобто операторами. Після появи хвильового рівняння Шредінгера стало зрозумілим, що хвильова механіка Е. Шредінгера і матрична механіка В. Гейзенберга є еквівалентними та різними формами (зображеннями) квантової механіки.

Велике значення для формування принципів квантової механіки мало співвідношення невизначеностей Гейзенберга (1927 р.), що у найбільш концентрованому вигляді відображає особливості поведінки мікрочастинок, установлює зв'язок із класичною механікою і широко використовується в різного роду оцінках.

Значну роль у розвитку квантової механіки відіграли також праці П. Дірака (релятивістське хвильове рівняння, 1928 р.), В. Паулі (принцип Паулі, 1925 р.; рівняння Паулі, 1927 р.) та інших учених.

Вагомий внесок у розвиток і застосування квантової механіки зробила також українська школа теоретичної фізики, що

сформувалася у довоєнні роки в Харківському фізико-технічному інституті та розвивалася далі в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка й Інституті теоретичної фізики НАН України. Ця школа пов'язана з такими видатними вченими, як М. М. Боголюбов (праці з квантової теорії поля, квантової статистики, надпровідності), Л. Д. Ландау (праці з теорії надпровідності та надплинності, квантових рідин), О. С. Давидов (праці з теорії екситонів у молекулярних кристалах, фізики твердого тіла й атомного ядра).

Нерелятивістська квантова механіка вважається завершеною і несуперечливою теорією. Вона ґрунтується на кількох чітких принципах (постулатах), що підтверджуються експериментальними фактами, на основі яких побудовано її математичний апарат.

# Розділ I

## ХВИЛЬОВА ФУНКЦІЯ

---

### 1.1. Особливості поведінки мікрочастинок

Одним із вихідних фізичних понять є поняття *стану системи*, тобто набору величин, які характеризують її і змінюються з часом.

У класичній механіці найпростішою системою є матеріальна точка, що описується положенням у просторі, тобто координатою  $\vec{r}$ , швидкістю  $\vec{v}$  або імпульсом  $\vec{p} = m\vec{v}$ . Тому стан матеріальної точки у певний момент часу визначається величинами  $\vec{r}$ ,  $\vec{p}$ . Таким чином стан електромагнітного поля характеризується векторами напруженостей електричного поля  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  та магнітної індукції  $\vec{B}(\vec{r}, t)$ . Термодинамічний стан макроскопічної системи задається термодинамічними параметрами  $p$ ,  $V$ ,  $T$ , ...

Квантово-механічною системою є мікрочастинка або купність мікрочастинок. Мікрочастинка нагадує матеріальну точку, але внаслідок хвильових властивостей поняття координати й імпульсу до неї, взагалі кажучи, незастосовні. Це означає незастосовність також поняття траєкторії, рівняння якої має вигляд  $\vec{r} = \vec{r}(t)$ . Покажемо це на прикладі фотона.

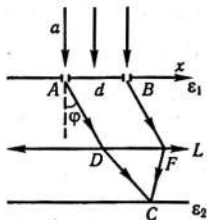
Розглянемо дифракцію фотонів на двох щілинах (рис. 1). Нехай пучок когерентного світла  $a$  падає нормально на непрозорий екран  $\epsilon_1$  із двома паралельними щілинами  $A$  і  $B$ , перпендикулярними до площини рисунка. Дифраговане на них світло (на рис. 1 показано дифраговані промені під кутом  $\varphi$ ) за допомогою лінзи  $L$  збирається у фокальній площині на екрані (фотопластинці)  $\epsilon_2$ .

Розглянемо світло як потік фотонів. *Фотони* — неподільні частинки, тому окремий фотон може пройти або крізь щілину  $A$ , або крізь щілину  $B$  з ймовірностями  $w_A$ ,  $w_B$ . Ці ймовірності взаємозалежні: якщо закрити щілину  $A$ , то ймовірність  $w_B$  не зміниться, а якщо закрити щілину  $B$ , то не зміниться ймовірність  $w_A$ .

Покажемо тепер, що застосування поняття траєкторії до фотона призводить до парадокса. Припустимо, що відкрито

Рис. 1. Дифракція фотонів на двох щілинах

тільки щілину  $A$ . Тоді на екрані  $\epsilon_2$  буде дифракційне зображення цієї щілини й у деякій точці  $C$  спостерігатиметься освітленість  $E_A$  завдяки фотонам, які потрапляють у цю точку по траєкторії  $ADC$ . Якщо відкрити лише щілину  $B$ , то на екрані дістанемо її зображення, а в точці  $C$  — освітленість  $E_B$ , зумовлену фотонами, що досягають точки  $C$  по шляху  $BFC$ .



На підставі таких міркувань логічно було б чекати, що в разі відкриття обох щілин освітленість у точці  $C$  дорівнюватиме  $E_A + E_B$ . Однак добре відомо, що це не так, вона може виявитись нульовою. З огляду на хвильову природу світла такий результат зрозумілий і пояснюється тим, що падаюча на щілини світлова хвиля поділяється на дві дифраговані хвилі, які в точці  $C$  інтерферують між собою. Проте фотони — неподільні частинки, тому виникає питання: чому, маючи можливість потрапити в точку  $C$  двома шляхами (траєкторіями)  $ADC$  та  $BFC$ , фотони не потрапляють туди зовсім?

Важливо також, що інтенсивність пучка  $a$  можна зробити настільки малою, що фотони проходитимуть щілини практично поодиночі. Однак тоді на фотопластинці  $\epsilon_2$  при достатній експозиції дістанемо інтерференційну картину. Це означає, що кожен фотон інтерферує сам із собою, тобто ніби досягає точки  $C$  одночасно по двох траєкторіях, будучи водночас неподільним.

Цей парадокс свідчить про незастосовність до фотона поняття траєкторії, тобто координати, а оскільки спостерігалась дифракція різних мікрочастинок — електронів, протонів, нейтронів, піонів, атомів тощо, одержаний висновок має загальний характер.

Незастосовність координати означає, що мікрочастинка не має її точного значення. Проте, якщо вона певним чином локалізована, тобто знаходиться в деякій обмеженій області простору, можна говорити про невизначеність координати. Наприклад, якщо електрон знаходиться в атомі, то невизначеність його координат  $x, y, z$  має порядок розмірів атома:  $\Delta x \sim \Delta y \sim \Delta z \sim 10^{-10}$  м. У разі проходження фотонами системи двох щілин (див. рис. 1) невизначеність координати  $x$  фотона  $\Delta x = d$ , де  $d$  — відстань між щілинами.

Імпульс мікрочастинок теж не має точного значення. У досліді з дифракції фотонів при відкритих обох щілинах на екрані  $\epsilon_2$  спостерігаються інтерференційні смуги, яким відпові-

дають різні значення кута дифракції  $\varphi$ , що визначає складову  $p_x = p \sin \varphi$  імпульсу фотона. Для різних інтерференційних смуг складова  $p_x$  має різні значення, тобто вона точно не визначена, і слід вважати, що  $p_x = \Delta p_x = p \sin \varphi$ .

Якщо обмежитись невизначеностями  $\Delta p_x$  для фотонів, які потрапляють до області між першими інтерференційними мінімумами та положення яких визначається відомою з оптики формулою  $d \sin \varphi = \frac{\lambda}{2}$ , то, підставивши у цю формулу значення  $d = \Delta x$ ,  $\lambda = 2\pi\hbar/p$ ,  $p \sin \varphi = \Delta p_x$ , дістанемо зв'язок між невизначеностями координати й імпульсу:  $\Delta x \Delta p = \pi\hbar$ . Множник  $\pi$  можна відкинути як неістотний, тоді

$$\Delta x \Delta p_x = \hbar. \quad (1.1)$$

Координати  $x, y, z$  — рівноправні, тому можна записати також

$$\Delta y \Delta p_y = \hbar; \quad \Delta z \Delta p_z = \hbar. \quad (1.2)$$

Співвідношення (1.1), (1.2) є спрощеним записом співвідношень невизначеностей Гейзенберга, більш строгі виведення і записи яких будуть наведені нижче.

Ці співвідношення визначають межі застосовності до мікрочастинки координати та імпульсу. Для прикладу повернемося ще раз до рис. 1. Невизначеність координати фотона при проходженні щілини  $\Delta x = d$ . Щоб визначити більш точно значення координати  $x$ , потрібно зменшити відстань  $d$  між щілинами, тобто зблизити їх, але тоді інтерференційні максимуми розширяться і відстань між ними зросте, що означає збільшення невизначеності імпульсу  $\Delta p_x$ . Навпаки, щоб зменшити невизначеність імпульсу  $\Delta p_x$ , потрібно зблизити інтерференційні смуги. Для цього слід збільшити відстань  $d$ , але тоді зросте невизначеність координати  $\Delta x$ .

Таким чином, застосування до мікрочастинки координати й імпульсу потребує врахування співвідношень невизначеностей (1.1), (1.2). Вони дають змогу також дістати важливі висновки та оцінки. Припустимо, наприклад, що частинку локалізовано в деякій області простору, розмір якої  $l$ , — у молекулі, атомі, атомному ядрі тощо. Тоді  $\Delta x = l$ ,  $\Delta p_x = \hbar/l$ . Імпульс частинки невідомо, тому  $\Delta p_x = p_x = \hbar/l$ , тобто частинка мусить мати мінімальну кінетичну енергію  $T = p^2/(2m) = \hbar^2/(2ml^2)$ .

Отже, зменшення області локалізації приводить до зростання енергії частинки. Зокрема, для електрона в атомі та нуклона в атомному ядрі матимемо відповідно  $T_e \sim 3$  еВ,  $T_n \sim 20$  МеВ. Нагадаємо у зв'язку з цим точні значення названих величин: кінетична енергія електрона в атомі гідрогену дорівнює 13,6 еВ, а енергія зв'язку нуклона в ядрі — 8 МеВ.

Із наведеного прикладу випливає, що дослідження взаємодії елементарних частинок на малих відстанях ( $\sim 10^{-18}$  м) потребує великої енергії частинок.

З досліду стосовно дифракції світла маємо ще один принциповий висновок. Якщо фотони пропускати крізь щілини поодиночі, то вони потраплятимуть у різні місця фотоплівки, а їх розподіл спочатку виглядає хаотичним. Лише за достатньої експозиції вимальовується інтерференційна картина. Це означає, що поведінку окремого фотона неможливо передбачити вірогідно, вона визначається лише ймовірністю. Тому квантова механіка має статистичний зміст і її основне завдання полягає у передбаченні ймовірності різних процесів та значень фізичних величин.

Істотно змінюється у квантовій механіці також роль вимірювання. По-перше, у класичній механіці фізичні величини мають точні значення, тому повторні вимірювання за однакових умов дають однакові результати; у квантовій механіці фізичні величини не мають точних значень і повторні вимірювання за однакових умов призводять до різних результатів. По-друге, вимірювання завжди пов'язане із взаємодією між вимірювальним приладом та системою (об'єктом). Навіть при візуальному спостереженні за макроскопічним об'єктом ми використовуємо розсіяне на ньому світло, тобто відбувається взаємодія світла з об'єктом.

У класичній механіці енергія взаємодії дуже мала порівняно з енергією системи, тому вимірювання не впливає на її стан. При вимірюваннях на мікрочастинках, тобто при їх дослідженні, теж застосовується взаємодія одних частинок з іншими (нагадаємо досліди Е. Резерфорда стосовно розсіяння альфа-частинок на атомах), але тепер енергія взаємодії є сумірною з енергією частинки, внаслідок чого вимірювання вносить неконтрольовані зміни в її стан. Тому для повторних вимірювань за однакових умов потрібно мати сукупність великої кількості однакових мікрочастинок (квантових систем) за однакових макроскопічних умов. Така сукупність систем називається *квантовим ансамблем*. Теоретичне передбачення ймовірності певного процесу чи певного значення фізичної величини стосується саме квантового ансамблю.

## 1.2. Опис стану за допомогою хвильової функції

Стан і поведінка класичної матеріальної точки описуються за допомогою координати  $\vec{r}$  та імпульсу  $\vec{p}$ . До мікрочастинки ці величини незастосовні, у зв'язку з чим виникає питання про опис її стану з урахуванням хвильових властивостей.

Щоб відповісти на це питання, розглянемо спочатку фотон. Як кванту електромагнітного поля вільному фотону з погляду хвильової теорії слід зівставити плоску монохроматичну електромагнітну хвилю

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \vec{k}) = \vec{\mathcal{E}}_0(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} = \vec{\mathcal{E}}_0(\vec{k}) e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)} \quad (1.3)$$

Це випливає з того, що і фотон, і плоска хвиля (1.3) мають точні значення хвильового вектора  $\vec{k} = \frac{1}{\hbar} \vec{p}$  і їх можна виявити в довільній точці простору: фотон — завдяки тому, що внаслідок співвідношень невизначеностей (1.1), (1.2) він має невизначену координату  $\vec{r}$ ; хвилю (1.3) — завдяки тому, що для будь-якої координати  $\vec{r}$  функція  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \vec{k}) \neq 0$ .

Таким чином, можна зробити висновок, що стан та поведінка фотона мають описуватися за допомогою плоскої хвилі (1.3). Це означає, що між поведінкою фотона і поведінкою хвилі (1.3) існує взаємна кореляція, яку можна проілюструвати на прикладі дифракції світла. У цьому разі основне завдання з погляду електромагнітної (хвильової) теорії полягає у встановленні розподілу електромагнітного поля на екрані. Цей розподіл, як відомо, визначається положенням інтерференційних смуг.

Поведінка фотонів має статистичний характер, тому з погляду квантової механіки основним завданням є відшукування розподілу ймовірності потрапляння фотона в різні місця екрана. Зрозуміло, що ця ймовірність більша в областях інтерференційних максимумів і менша в областях інтерференційних мінімумів, тобто вона пропорційна освітленості, яка, у свою чергу, пропорційна квадрату вектора напруженості електричного поля. Тому, позначивши ймовірність потрапляння фотона на одиницю площі екрана як  $dw(\vec{r})/dS$ , можна записати

$$\frac{dw(\vec{r})}{dS} \sim |\vec{\mathcal{E}}(\vec{r})|^2, \quad (1.4)$$

де  $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r})$  — напруженість електричного поля в точці екрана з координатою  $\vec{r}$ .

Загалом електричне поле описується деякою, часто складною, функцією  $\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t)$ ; тоді ймовірність виявити фотон в одиничному об'ємі (густина ймовірності) біля точки з координатою  $\vec{r}$  буде пропорційною до  $|\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t)|^2$ , тобто

$$\frac{dw}{dV} \sim |\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t)|^2. \quad (1.5)$$

Перейдемо тепер до інших мікрочастинок. Усі вони мають хвильові властивості, тому для конкретності розглянемо електрони. Останні дифрагують подібно до фотонів; різниця поля-



гає лише в тому, що при спостереженні дифракції електронів як дифракційна ґратка використовується кристал (досліди К. Девіссона і Л. Джермера, Дж. П. Томсона та П. С. Тартаковського). За аналогією з фотоном до електрона застосовні формули  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ ,  $E = \hbar \omega$ , а вільному електрону зіставляється плоска монохроматична хвиля. Однак електрон не є квантом електромагнітного поля, тому ця хвиля не має електромагнітної природи. Вона називається *плоскою хвилею де Бройля* і записується у вигляді

$$\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} = A e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)}. \quad (1.6)$$

Якщо електрон зв'язаний, наприклад у молекулі, атомі тощо, то він описується не плоскою хвилею де Бройля (1.6), а її узагальненням — хвильовою функцією  $\Psi(\vec{r}, t)$ . Густина ймовірності виявити електрон у точці з координатою  $\vec{r}$  виражається за аналогією з (1.5) *формулою Борна*

$$\frac{dw}{dV} = |\Psi(\vec{r}, t)|^2. \quad (1.7)$$

Останні міркування стосуються всіх мікрочастинок. Хвильова функція вільної частинки має вигляд плоскої хвилі де Бройля (1.6) (для фотона — (1.3)), в якій  $\omega$  — частота хвилі де Бройля, а довжина хвилі  $\lambda$  виражається *формулою де Бройля*

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}. \quad (1.8)$$

Зауважимо що групова швидкість хвиль де Бройля збігається, як і слід чекати, зі швидкістю руху частинки:

$$v_{\text{гр}} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d}{dk} \left( \frac{E}{\hbar} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v. \quad (1.9)$$

Отже, загалом частинка описується хвильовою функцією  $\Psi(\vec{r}, t)$ , а ймовірність виявити її в об'ємі  $dV$  становить

$$dw = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV. \quad (1.10)$$

Хвильова функція не описує поширення реального збурення, крім (1.3). Вона є абстрактним поняттям, служить для опису стану та поведінки мікрочастинки і має статистичний зміст, що виражається формулою (1.10).

У п. 1.1 було вказано, що стан — це набір значень фізичних величин, які характеризують систему. Це визначення застосовне й у квантовій механіці, але з одним уточненням. Точні значення залежно від умов можуть мати лише деякі з фізичних величин. Так, вільна частинка має точне значення імпульсу  $\vec{p}$  та залежної від нього енергії  $E = p^2 / (2m)$ , але вона не має точно-

го значення координати. Електрон атома гідрогену має у стаціонарному стані точні значення енергії  $E_n = -13,6/n^2$  еВ, модуля вектора моменту імпульсу  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$  і його проєкції  $L_z = m\hbar$  ( $n, l, m$  — головне, орбітальне та магнітне квантові числа), але його положення в атомі й напрям вектора моменту імпульсу — невизначені.

Набір величин, що характеризують квантову систему і за заданих умов мають точні значення, називається *повним набором*. Саме він визначає вигляд хвильової функції. Повний набір для вільної частинки складається з імпульсу  $\vec{p}$ , а для електрона атома водню — з  $E_n, L, L_z$ , або з відповідних квантових чисел  $n, l, m$ . Він указується у вигляді індексів хвильової функції:  $\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t)$ ,  $\Psi_{nlm}(\vec{r}, t)$  і т. д. Отже, стан квантової системи описується хвильовою функцією, яка, у свою чергу, залежить від повного набору.

З (1.10) випливають такі п'ять основних властивостей хвильової функції.

1. Проінтегрувавши ймовірність (1.10) за координатами, які може мати частинка, дістанемо ймовірність вірогідної події, тобто

$$\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1. \quad (1.11)$$

Ця формула називається *умовою нормування хвильової функції*. Математично вона є *умовою збіжності інтеграла* (квадратичної інтегровності хвильової функції). Реальна частинка завжди рухається в деякому обмеженому просторі, тому умова (1.11) виконується. Проте в разі вільної частинки, що є ідеалізованим поняттям, інтеграл розбіжний:

$$\int |\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t)|^2 dV = |A|^2 \int \left| e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)} \right|^2 dV = |A|^2 \int_0^\infty dV = \infty, \quad (1.12)$$

у зв'язку з чим хвильова функція вільної частинки нормується на *дельта-функцію Дірака* (див. дод. I та п. 2.4):

$$\int \Psi_{\vec{p}'}^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{p}}(\vec{r}) dV = (2\pi\hbar)^3 |A|^2 \delta(\vec{p}' - \vec{p}).$$

Тут ураховано, що енергія вільної частинки  $E = p^2/(2m)$ . Якщо вибрати значення  $A$  у вигляді  $A = 1/(2\pi\hbar)^{3/2}$ , то дістанемо

$$\int \Psi_{\vec{p}'}^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{p}}(\vec{r}) dV = \delta(\vec{p}' - \vec{p}). \quad (1.13)$$

2. З (1.11) випливає, що нормована хвильова функція визначається з точністю до множника  $e^{i\alpha}$ , в якому  $\alpha$  — дійсне чис-

ло, оскільки  $|e^{i\alpha}|^2 = 1$ . Ця невизначеність не впливає на фізичні результати, тому що фізичні величини визначаються виразами, які містять добуток  $\Psi\Psi^*$ .

3. Хвильова функція має бути однозначною та неперервною, інакше ймовірність положення частинки буде неоднозначною і матиме розриви, що суперечить фізичним умовам. Зокрема, якщо частинка рухається вздовж осі  $x$  та проходить точку  $x = x_0$ , в якій її потенціальна енергія змінюється від значення  $U_1$  до значення  $U_2$ , то мають виконуватися умови  $\Psi_1(x_0) = \Psi_2(x_0)$ ,  $\Psi_1'(x_0) = \Psi_2'(x_0)$ , де  $\Psi_1$  і  $\Psi_2$  — хвильові функції ліворуч та праворуч від точки  $x = x_0$ , а штрих означає похідну по  $x$ .

4. Хвильові функції  $\Psi$  і  $C\Psi$ , де  $C$  — довільне комплексне число, описують один і той самий стан, якщо виконується умова нормування (1.11):

$$\frac{d\omega}{dV} = |\Psi|^2 = \frac{|\Psi|^2}{1} = \frac{|\Psi|^2}{\int |\Psi|^2 dV} = \frac{|C\Psi|^2}{\int |C\Psi|^2 dV}. \quad (1.14)$$

5. Хвильова функція може бути дійсною або комплексною. Комплексність — необов'язкова вимога, але математичні операції з комплексними функціями виконуються простіше; тому надалі будемо вважати, що хвильові функції є комплексними (ще раз нагадаємо, що в разі обчислення фізичних величин завжди маємо справу з добутком  $\Psi\Psi^*$ ).

Комплексна функція  $\Psi$  у показниковій формі має вигляд

$$\Psi = |\Psi| e^{i\alpha}, \quad (1.15)$$

де  $|\Psi| = \sqrt{(\operatorname{Re} \Psi)^2 + (\operatorname{Im} \Psi)^2}$  — модуль функції  $\Psi$ ;  $\operatorname{Re} \Psi$ ,  $\operatorname{Im} \Psi$  — дійсна й уявна частини;  $\alpha = \operatorname{arctg}(\operatorname{Im} \Psi / \operatorname{Re} \Psi)$  — фаза функції  $\Psi$ . Комплексно-спряжену функцію позначимо зірочкою:

$$\Psi^* = (|\Psi| e^{i\alpha})^* = |\Psi| e^{-i\alpha}. \quad (1.16)$$

### 1.3. Принцип суперпозиції станів

У квантовій механіці важливе значення має положення, яке називається *принципом суперпозиції (накладання) станів*. Щоб зрозуміти його зміст, повернемося до досліду стосовно дифракції мікрочастинок на двох щілинах (див. рис. 1). Нагадаємо, що для фотонів це реальний дослід, для електронів — уявний, оскільки спостереження їх дифракції можливе при  $d \geq \lambda = 2\pi\hbar / p$ , а для електронів  $d \sim 10^{-9} \dots 10^{-10}$  м; тому реаль-

ний дослід стосовно дифракції електронів здійснюється не за допомогою двох щілин, а на кристалі, в якому відстані між сусідніми атомами саме порядку  $10^{-9} \dots 10^{-10}$  м.

При відкритій одній щілині (наприклад, щілині  $A$ ) частинки, що її проходять, утворюють дифракційне зображення щілини на екрані  $\epsilon_2$  (фотоплівці). Позначимо хвильові функції цих частинок як  $\Psi_1$ . При відкритій другій щілині (щілині  $B$ ) позначимо хвильові функції частинок, які її проходять, через  $\Psi_2$ .

Водночас поставимо запитання: якою буде хвильова функція частинки, якщо відкрито обидві щілини? Відповідь впливає з вигляду інтерференційної картини, що спостерігається на екрані: хвильова функція  $\Psi$  має бути такою, щоб густина ймовірності  $|\Psi|^2$  відповідала інтерференційним смугам. Неважко переконатися, що для цього слід прийняти

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2. \quad (1.17)$$

Справді, враховуючи, що

$$\Psi_1 = |\Psi_1| e^{i\alpha_1}; \quad \Psi_2 = |\Psi_2| e^{i\alpha_2}, \quad (1.18)$$

де  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$  — фази хвильових функцій, дістаємо

$$\begin{aligned} |\Psi|^2 &= |\Psi_1 + \Psi_2|^2 = (\Psi_1 + \Psi_2)(\Psi_1^* + \Psi_2^*) = \\ &= (|\Psi_1| e^{i\alpha_1} + |\Psi_2| e^{i\alpha_2}) (|\Psi_1| e^{-i\alpha_1} + |\Psi_2| e^{-i\alpha_2}) = \\ &= |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 + 2|\Psi_1| |\Psi_2| \cos(\alpha_1 - \alpha_2). \end{aligned} \quad (1.19)$$

Це відомий з оптики інтерференційний вираз, що визначає положення інтерференційних смуг. Отже, припущення (1.17) є правильним.

Підводячи підсумок, зазначимо, що з існування квантових станів  $\Psi_1, \Psi_2$  випливає існування квантового стану  $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$ . Узагальнюючи цей результат, сформулюємо *принцип суперпозиції станів*: якщо квантова система може перебувати у квантових станах, які описуються хвильовими функціями  $\Psi_1, \Psi_2, \dots$ , то вона може перебувати також у квантовому стані, що описується їх лінійною комбінацією (суперпозицією):

$$\Psi = \sum_n C_n \Psi_n, \quad (1.20)$$

де  $C_n$  — дійсні або комплексні сталі коефіцієнти.

Принцип суперпозиції діє також у класичній електродинаміці та класичній механіці. В електродинаміці він полягає у тому, що електромагнітне поле у вакуумі, створюване сукупністю елек-

тричних зарядів і струмів, дорівнює сумі полів, створених ними окремо:

$$\vec{\epsilon} = \sum_i \vec{\epsilon}_i; \quad \vec{B} = \sum_i \vec{B}_i. \quad (1.21)$$

У класичній механіці принцип суперпозиції формулюється як принцип незалежності рухів та закон додавання швидкостей:

$$\vec{r} = \sum_i \vec{r}_i; \quad \vec{v} = \sum_i \vec{v}_i, \quad (1.22)$$

Важливість принципу суперпозиції пов'язана з лінійністю відповідних рівнянь, оскільки лише лінійні рівняння задовольняються лінійною комбінацією частинних розв'язків. Із цього випливає, що рівняння квантової механіки мають бути лінійними.

Принцип суперпозиції у квантовій механіці — фундаментальний принцип, на якому, поряд з іншими принципами, ґрунтується вся квантова механіка. Проте у фізиці цей принцип не універсальний. Зокрема, сильне гравітаційне поле не задовольняє принцип суперпозиції, тому воно описується нелінійними рівняннями гравітаційного поля Ейнштейна.

Принцип суперпозиції у квантовій механіці має специфічні особливості. Так, при суперпозиції двох однакових станів

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 = (C_1 + C_2)\Psi_1 = C\Psi_1 \quad (1.23)$$

хвильова функція  $\Psi$  описує той самий стан, що і функція  $\Psi_1$ , тоді як, наприклад, при додаванні двох однакових електричних полів

$$\vec{\epsilon} = \vec{\epsilon}_1 + \vec{\epsilon}_1 = 2\vec{\epsilon}_1 \quad (1.24)$$

дістанемо нове поле з подвоєною напруженістю.

Розглянемо ще суперпозицію двох плоских хвиль де Бройля

$$\Psi(\vec{r}, t) = C_1\Psi_{\vec{p}_1}(\vec{r}, t) + C_2\Psi_{\vec{p}_2}(\vec{r}, t), \quad (1.25)$$

де  $\Psi_{\vec{p}_1}$ ,  $\Psi_{\vec{p}_2}$  виражаються формулою (1.6). У станах  $\Psi_{\vec{p}_1}$ ,  $\Psi_{\vec{p}_2}$  частинка має точні значення імпульсу  $\vec{p}$ , але у стані  $\Psi(\vec{r}, t)$  точного значення імпульсу не існує, оскільки хвильова функція (1.25) не є плоскою хвилею де Бройля.

## Розділ 2

# ОПЕРАТОРИ У КВАНТОВІЙ МЕХАНІЦІ

---

### 2.1. Зображення фізичних величин операторами

Особливості поведінки мікрочастинок та опис їхніх станів за допомогою хвильових функцій потребують адекватного математичного апарату, який давав би змогу обчислювати можливі значення фізичних величин, їхні середні значення, імовірність процесів та ін.

Починаючи вивчення математичного апарату квантової механіки, покажемо насамперед, що кожній фізичній величині зіставляється певний оператор, тобто кожна величина зображається відповідним оператором. Обґрунтовуючи це твердження, припустимо, що мікрочастинка може рухатися лише по осі  $x$  і знаходиться у стані, який описується хвильовою функцією  $\Psi(x, t)$ . Розвинемо функцію  $\Psi(x, t)$  в інтеграл Фур'є:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p_x, t) e^{\frac{i}{\hbar} p_x x} dp_x. \quad (2.1)$$

Функція  $\Phi(p_x, t)$  називається *фур'є-образом* й обчислюється за допомогою обернення інтеграла (2.1):

$$\Phi(p_x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) e^{-\frac{i}{\hbar} p_x x} dx. \quad (2.2)$$

Розглянемо тепер такий інтеграл:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(p_x, t)|^2 dp_x &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \left| \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) e^{\frac{i}{\hbar} p_x x} dx \right|^2 = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) e^{-\frac{i}{\hbar} p_x x} dx \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x', t) e^{\frac{i}{\hbar} p_x x'} dx' = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} dx' \Psi^*(x', t) \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(x'-x)p_x} dp_x = \end{aligned}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} dx' \Psi^*(x', t) \delta(x' - x) = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (2.3)$$

Тут використано одне із зображень дельта-функції Дірака та її властивість (1.3) (див. дод. I).

Із (2.3) випливає, що функція

$$|\Phi(p_x, t)|^2 dp_x = dw(p_x, t) \quad (2.4)$$

має зміст імовірності виявити імпульс  $p_x$  в інтервалі від  $p_x$  до  $p_x + dp_x$ . Тому середнє значення імпульсу  $p_x$  має вигляд

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \int p_x dw(p_x, t) = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \iiint_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) \Psi^*(x', t) p_x e^{-\frac{i}{\hbar} p_x x} e^{\frac{i}{\hbar} p_x x'} dp_x dx dx' = \\ &= i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x', t) dx' \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \delta(x' - x) dx = \\ &= \int \Psi^*(x', t) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(x, t) dx. \end{aligned} \quad (2.5)$$

При обчисленні враховано співвідношення

$$p_x e^{\frac{i}{\hbar} p_x x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{\frac{i}{\hbar} p_x x}, \quad (2.6)$$

а інтегрування по  $dx$  в інтегралі з дельта-функцією виконано частинами.

Таким чином, із (2.5) випливає, що при обчисленні середнього значення імпульсу  $p_x$  йому зіставляється оператор  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ . Зрозуміло, що проекціям імпульсу  $p_y$ ,  $p_z$  слід зіставити оператори  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$ ,  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$ , а вектору імпульсу  $\vec{p}$  — оператор

$$-i\hbar \nabla = -i\hbar \left( \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (2.7)$$

в якому  $\vec{i}$ ,  $\vec{j}$ ,  $\vec{k}$  — орти декартової системи координат.

Загалом під оператором  $\hat{L}$  розуміють символ, що показує, яким чином кожній функції  $U(x)$  деякого класу функцій зіставляється інша функція  $V(x)$ . Спрощено оператор — це символ математичної дії. Будемо позначати оператор «дашком» над літерою, тоді сформульоване визначення запишеться у вигляді

$$\hat{L}U(x) = V(x). \quad (2.8)$$

У квантовій механіці використовуються лише лінійні самоспряжені оператори. Оператор  $\hat{L}$  називається *лінійним*, якщо

він має властивість

$$\hat{L}(C_1 U_1 + C_2 U_2) = C_1 \hat{L} U_1 + C_2 \hat{L} U_2, \quad (2.9)$$

де  $C_1, C_2$  — довільні сталі. Лінійність операторів квантової механіки випливає з принципу суперпозиції станів. Неважко зрозуміти, що оператор  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  — лінійний, а оператор добування кореня квадратного ( $\hat{L} = \sqrt{\quad}$ ) не є лінійним.

Оператор називається *самоспряженим*, або *ермітовим*, якщо виконується рівність

$$\int U_1^*(x) \hat{L} U_2(x) dx = \int U_2(x) \hat{L}^* U_1^*(x) dx. \quad (2.10)$$

Інтеграли у (2.10) — визначені й обчислюються по всій області зміни координати. Якщо функції  $U_1, U_2$  залежать також від інших змінних, то  $dx$  слід змінити на добуток диференціалів усіх змінних, який позначимо  $d\tau$ :

$$\int U_1^* \hat{L} U_2 d\tau = \int U_2 \hat{L}^* U_1^* d\tau. \quad (2.11)$$

Умову (2.11) часто записують у коротшій формі

$$L_{12} = L_{21}^*. \quad (2.12)$$

Самоспряженість операторів квантової механіки випливає з того, що фізичні величини — дійсні (не комплексні). Наприклад, імпульс  $p_x$  є дійсною величиною; тому  $\langle p_x \rangle = \langle p_x \rangle^*$ , або

$$\int \Psi^* \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx = \int \Psi \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^* \Psi^* dx. \quad (2.13)$$

Ця рівність є окремим випадком умови (2.11), тобто умовою дійсності середнього значення  $\langle p_x \rangle$  є самоспряженість оператора  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ , що можна перевірити:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} U_1^*(x) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) U_2(x) dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} U_1^* dU_2 = \\ & = -i\hbar \left[ U_1^* U_2 \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} U_2 dU_1^* \right] = i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} U_2 dU_1^* = i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} U_2 \frac{\partial U_1^*}{\partial x} dx = \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} U_2 \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^* U_1^* dx. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Тут використано властивість функцій  $U_1, U_2$ , яка полягає у тому, що

$$\lim_{x \rightarrow \pm \infty} U_1 = \lim_{x \rightarrow \pm \infty} U_2 = 0. \quad (2.15)$$



Із (2.14) випливає, що оператор  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  задовольняє умову (2.10), тобто він самоспряжений.

Сформулюємо правила дії з операторами.

Оператор  $\hat{C}$  називатиметься сумою операторів  $\hat{A}$  і  $\hat{B}$ , якщо

$$\hat{C}U = (\hat{A} + \hat{B})U = \hat{A}U + \hat{B}U. \quad (2.16)$$

Добутком операторів  $\hat{A}$  та  $\hat{B}$  називається оператор  $\hat{C}$ , якщо

$$\hat{C}U = (\hat{A}\hat{B})U = \hat{A}(\hat{B}U). \quad (2.17)$$

Таким чином, щоб знайти суму або добуток операторів, слід розглянути дію суми  $\hat{A} + \hat{B}$  або добутку  $\hat{A}\hat{B}$  на відповідну функцію (на одну з тих функцій, на яких ці оператори визначено).

Добуток операторів загалом залежить від порядку співмножників, тобто оператори не комутують:  $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ . Оператор

$$\hat{K} = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (2.18)$$

називається комутатором операторів  $\hat{A}$  і  $\hat{B}$ . Якщо оператори комутують, то комутатор дорівнює нулю.

Степень оператора визначається за допомогою добутку

$$\hat{A}^2 = \hat{A}\hat{A}, \quad \hat{A}^3 = \hat{A}\hat{A}\hat{A} \quad (2.19)$$

і т. д.

Для прикладу знайдемо комутатор операторів  $\hat{A} = x$ ,  $\hat{B} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ . Діючи комутатором  $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$  на деяку функцію  $U(x)$ , дістаємо

$$\begin{aligned} \hat{K}U(x) &= (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})U(x) = \left[ x \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) - \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) x \right] U(x) = \\ &= -i\hbar x \frac{\partial U}{\partial x} + i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (xU) = -i\hbar x \frac{\partial U}{\partial x} + i\hbar U + i\hbar x \frac{\partial U}{\partial x} = i\hbar U. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Таким чином, комутатор має вигляд

$$\hat{K} = x \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) - \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) x = i\hbar, \quad (2.21)$$

тобто оператори  $\hat{A}$  та  $\hat{B}$  не комутують.

## 2.2. Обчислення середніх значень фізичних величин.

### Вигляд операторів фізичних величин

Спосіб обчислення середніх значень є одним з основних принципів квантової механіки. Його важливість обумовлена відсутністю здебільшого точних значень величин і необхідністю у зв'язку з цим використовувати поняття середнього.

У п. 2.1 показано, що середнє значення імпульсу обчислюється за допомогою формули (2.5). Узагальнюючи її, приймемо, що середнє значення довільної фізичної величини  $L$ , яка зображається оператором  $\hat{L}$ , у системі, що знаходиться у квантовому стані  $\Psi$ , виражається формулою

$$\langle L \rangle = \int \Psi^* \hat{L} \Psi d\tau. \quad (2.22)$$

Використаємо тепер (2.22) для установлення вигляду оператора координати. Згідно з (2.22) середнє значення координати  $\bar{r}$  запишеться у вигляді

$$\langle \bar{r} \rangle = \int \Psi^* \hat{r} \Psi dV, \quad (2.23)$$

але його можна визначити також за допомогою теорії імовірностей як

$$\langle \bar{r} \rangle = \int \bar{r} dw, \quad (2.24)$$

де  $dw$  — ймовірність того, що частинка знаходиться в об'ємі  $dV$  у точці з координатою  $\bar{r}$ :

$$dw = |\Psi|^2 dV = \Psi \Psi^* dV. \quad (2.25)$$

Підставляючи (2.25) у (2.24) і враховуючи, що в одержаному інтегралі множники підінтегрального виразу можна міняти місцями, дістаємо

$$\langle \bar{r} \rangle = \int \bar{r} \Psi \Psi^* dV = \int \Psi^* \bar{r} \Psi dV. \quad (2.26)$$

Порівнюючи (2.23) та (2.26), робимо висновок, що  $\hat{r} = \bar{r}$ , тобто оператор координати є самою координатою:

$$\hat{r} = \bar{r}; \hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z. \quad (2.27)$$

Оператор імпульсу ми вже фактично встановили за допомогою (2.5), (2.7):

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla; p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (2.28)$$

У класичній механіці існують величини, які є функціями координат та імпульсів, тобто

$$F = F(x, y, z, p_x, p_y, p_z). \quad (2.29)$$

Оператор такої величини будується за правилом

$$\hat{F} = F(x, y, z, \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z). \quad (2.30)$$

Знайдемо за допомогою цього правила оператор моменту імпульсу частинки, який у класичній механіці має вигляд

$$\bar{L} = [\bar{r} \bar{p}], \quad (2.31)$$

а його проєкції в декартовій системі координат визначаються співвідношеннями

$$L_x = yp_z - zp_y, L_y = zp_x - xp_z, L_z = xp_y - yp_x. \quad (2.32)$$

Тоді за правилом (2.30), урахуовуючи (2.28), дістаємо

$$\begin{aligned} \hat{L} &= -i\hbar[\vec{r} \nabla]; \\ \hat{L}_x &= -i\hbar\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}\right), \hat{L}_y = -i\hbar\left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}\right), \\ \hat{L}_z &= -i\hbar\left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}\right). \end{aligned} \quad (2.33)$$

Потенціальна енергія у класичній механіці є функцією координат і часу, тому оператор потенціальної енергії збігається з самою потенціальною енергією:

$$\hat{U} = U(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, t) = U(x, y, z, t). \quad (2.34)$$

Кінетична енергія частинки у класичній механіці має вигляд

$$T = \frac{1}{2m} \vec{p}^2. \quad (2.35)$$

Отже,

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} (\hat{\vec{p}})^2 = \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta, \quad (2.36)$$

де  $\Delta$  — оператор Лапласа:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (2.37)$$

Важливе значення у квантовій механіці має оператор повної енергії частинки. У класичній механіці повна енергія називається функцією Гамільтона і дорівнює сумі кінетичної та потенціальної енергії:

$$H = T + U. \quad (2.38)$$

Тому оператор повної енергії частинки називається *оператором Гамільтона*, або *гамільтоніаном*, і на підставі (2.34), (2.36) записується у вигляді

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x, y, z, t). \quad (2.39)$$

Якщо квантова система має центр симетрії (наприклад, атом), то зручніше користуватися не декартовою, а сферичною системою координат. Тому наведемо без виведення вигляд у цій системі координат операторів  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{H}$  (виведення у зв'язку з деякою громіздкістю див. у дод. II):

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}; \quad (2.40)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]; \quad (2.41)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_r + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 + U(r); \quad (2.42)$$

$$\hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right). \quad (2.43)$$

Нагадаємо, що у (2.40)—(2.43)  $\varphi$  — азимутальний кут ( $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ );  $\theta$  — полярний кут ( $0 \leq \theta \leq \pi$ );  $r$  — модуль радіуса-вектора  $\vec{r}$ .

Узагальнимо ще оператор Гамільтона (2.39) для випадку, коли квантова система складається з  $N$  частинок, що взаємодіють між собою та з деяким зовнішнім полем (крім магнітного, див. п. 10.1). Тоді

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + \sum_{i=1}^N U_i(\vec{r}_i) + \hat{W}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (2.43a)$$

де  $U_i(\vec{r}_i)$  — енергія  $i$ -ї частинки в зовнішньому полі;  $\hat{W}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  — оператор енергії взаємодії частинок між собою.

### 2.3. Власні функції та значення операторів, їхній фізичний зміст

Вище неодноразово підкреслювалось, що залежно від умов, у яких знаходиться квантова система, фізична величина може мати точне значення, а може бути невизначеною. У зв'язку з цим розглянемо питання про можливі (дозволені) значення фізичних величин та про умови, за яких вони мають точні значення.

Якщо величина  $L$  є невизначеною, то відхилення її значень в окремих вимірюваннях від середнього значення  $\langle L \rangle$  визначається дисперсією

$$\langle (\Delta L)^2 \rangle = \langle (L - \langle L \rangle)^2 \rangle, \quad (2.44)$$

яку за допомогою (2.22) запишемо у вигляді

$$\langle (\Delta L)^2 \rangle = \int \Psi^* (\Delta L)^2 \Psi d\tau = \int \Psi^* \hat{\Delta} L \hat{\Delta} L \Psi d\tau. \quad (2.45)$$

Оператор  $\hat{\Delta L}$  — самоспряжений, тому інтеграл (2.45) перетворимо до вигляду

$$\langle (\Delta L)^2 \rangle = \int \left( \hat{\Delta L} \Psi \right) \hat{\Delta L}^* \Psi^* d\tau = \int \left| \hat{\Delta L} \Psi \right|^2 d\tau. \quad (2.46)$$

Припустимо тепер, що величина  $L$  має точне значення. Тоді її середнє значення збігається з точним, тобто  $\langle L \rangle = L$ , а дисперсія (2.46) дорівнює нулю:

$$\int \left| \hat{\Delta L} \Psi \right|^2 d\tau = 0. \quad (2.47)$$

Із (2.47) випливає рівняння

$$\hat{\Delta L} \Psi = 0. \quad (2.48)$$

Вигляд оператора  $\hat{\Delta L}$  можна знайти на підставі (2.44) (див. (2.29), (2.30)):

$$\hat{\Delta L} = \hat{L} - \langle L \rangle = \hat{L} - L. \quad (2.49)$$

Підставляючи (2.49) у (2.48), дістаємо рівняння

$$\hat{L} \Psi = L \Psi. \quad (2.50)$$

Особливістю цього рівняння є те, що дія оператора  $\hat{L}$  на функцію  $\Psi$  зводиться до множення її на деяке число  $L$ . У подібних рівняннях функція  $\Psi$  називається *власною функцією оператора  $\hat{L}$* , а число  $L$  — його *власним значенням*.

Таким чином, робимо висновок, що фізична величина  $L$  має точне значення, якщо хвильова функція системи є власною функцією її оператора  $\hat{L}$ .

Рівняння на власні функції та значення (2.50) здебільшого є лінійним диференціальним рівнянням, у якому власне значення  $L$  відіграє роль параметра. Для однозначності його розв'язків потрібне задання граничних умов, тобто заданих значень функції  $\Psi$  за певних значень координат.

Розв'язавши рівняння (2.50), знайдемо сукупність (спектр) власних функцій  $\Psi$ , які його задовольняють, а також спектр власних значень  $L$ , за яких з урахуванням граничних умов рівняння розв'язується. Залежно від характеру граничних умов ці спектри можуть бути дискретними або неперервними.

Власні значення оператора у квантовій механіці мають важливий фізичний зміст: спектр власних значень оператора  $\hat{L}$  тотожний з сукупністю можливих результатів вимірювання фізичної величини  $L$ , що зображається оператором  $\hat{L}$ . Цим

постулатом установлюється зв'язок між операторами і дослідними даними.

З наведеного постулату випливає ще один важливий висновок: якщо внаслідок граничних умов спектр власних значень оператора дискретний, то відповідно фізична величина має перервні значення, тобто вона є квантованою:  $L = L_1, L_2, \dots, L_n, \dots$

Вище зазначалося, що величина  $L$  має точне значення, якщо хвильова функція системи  $\Psi$  є власною функцією оператора  $\hat{L}$ . Тепер слід підкреслити, що це значення є одним із власних його значень.

Якщо хвильова функція  $\Psi$  не є власною функцією оператора  $\hat{L}$ , тобто не задовольняє рівняння (2.50), то величина  $L$  — невизначена (не має певного значення), а повторні її вимірювання на однакових об'єктах, які знаходяться в одному і тому самому квантовому стані  $\Psi$ , даватимуть різні результати, проте вони відповідатимуть спектру власних значень  $L = L_1, L_2, \dots, L_n, \dots$ . У цьому разі рівняння на власні функції та значення оператора  $\hat{L}$  записується у вигляді

$$\hat{L}U = LU, \quad (2.51)$$

де  $U$  — власні функції оператора  $\hat{L}$ , що не збігаються із хвильовою функцією  $\Psi$ .

Розглянемо основні властивості власних функцій і значень оператора.

Нехай спектри власних функцій та значень — дискретні, тоді рівняння (2.51) набере вигляду

$$\hat{L}U_n = L_n U_n, \quad (2.52)$$

а спектри власних функцій і значень матимуть вигляд

$$U_n = U_1, U_2, \dots, L_n = L_1, L_2, \dots$$

Цілі числа  $1, 2, \dots, n, \dots$ , якими нумерують власні функції та значення, називають *квантовими числами*.

Можливими є випадки, коли власному значенню  $L_n$  відповідає у рівнянні (2.52) одна власна функція  $U_n$ . Такі власні значення називають *невиродженими*. Проте існують випадки, коли одному власному значенню  $L_n$  відповідають кілька власних функцій  $U_{n1}, U_{n2}, \dots, U_{nf}$ ; тоді власні значення називають *f-кратно виродженими*.

Запишемо рівняння (2.52) для невиродженого власного значення  $L_n$  і комплексно-спряжене рівняння для власного значення  $L_m$ :

$$\hat{L}U_n = L_n U_n; \quad \hat{L}^* U_m^* = L_m^* U_m^*. \quad (2.53)$$

Перше з цих рівнянь помножимо зліва на функцію  $U_m^*$ , а друге — на функцію  $U_n$  та проінтегруємо одержані рівняння по всій області зміни аргументів:

$$\int U_m^* \hat{L} U_n d\tau = L_n \int U_m^* U_n d\tau; \quad \int U_n \hat{L}^* U_m^* d\tau = L_m \int U_n U_m^* d\tau. \quad (2.54)$$

Тут ураховано, що фізичні величини є дійсними; тому  $L_m^* = L_m$ .

Унаслідок самоспряженості оператора  $\hat{L}$  ліві інтеграли у (2.54) мають однакові значення; тому, віднявши від першого рівняння друге, дістанемо

$$(L_n - L_m) \int U_m^* U_n d\tau = 0. \quad (2.55)$$

Якщо  $n \neq m$ , тобто  $L_n - L_m \neq 0$ , слід вважати, що

$$\int U_m^* U_n d\tau = 0. \quad (2.56)$$

Це означає, що різні власні функції оператора взаємно ортогональні, оскільки з погляду математики функції  $U_m$ ,  $U_n$  є векторами деякого комплексного простору, а інтеграл (2.56) — узагальненням поняття скалярного добутку.

Якщо  $n = m$ , то  $L_n - L_m = 0$ , а інтеграл у (2.55) слід вважати відмінним від нуля. Його прирівнюють до одиниці, тобто

$$\int U_m^* U_n d\tau = \int |U_m|^2 d\tau = 1. \quad (2.57)$$

Таким чином, власні функції дискретного спектра нормують на одиницю.

Об'єднавши (2.56) і (2.57), запишемо умову ортонормованості власних функцій оператора з дискретним спектром:

$$\int U_m^* U_n d\tau = \delta_{mn} = \begin{cases} 1, & m = n; \\ 0, & m \neq n. \end{cases} \quad (2.58)$$

Якщо власне значення  $L_n$  — вироджене, то відповідні власні функції  $U_{n1}, U_{n2}, \dots, U_{nf}$  — не ортонормовані, але з них можна утворити  $f$  лінійних комбінацій, які задовольняють (2.58), тобто будуть ортонормованими.

Дискретність власних функцій є наслідком граничних умов, внаслідок яких  $|U_n|^2$  прямує до нуля досить швидко при  $x, y, z \rightarrow \infty$ . У зв'язку з цим за відсутності граничних умов слід чекати, що спектри власних функцій та значень будуть неперервними, а рівняння (2.51) доцільно записати у вигляді

$$\hat{L} U_L = L U_L, \quad (2.59)$$

де індекс  $L$  указує на відповідність функції  $U_L$  власному значенню  $L$ .

Власні функції  $U_L$  неможливо нормувати на одиницю, як (2.57), оскільки  $|\Psi_L|^2$  не досить швидко прямує до нуля на нескінченності, а  $\int |U_L|^2 d\tau \rightarrow \infty$ . Через це функції  $U_L$  неперервного спектра нормують на дельта-функцію Дірака (див. дод. I)

$$\int U_L^* U_{L'} d\tau = \delta(L' - L). \quad (2.60)$$

Дельта-функція Дірака у (2.60) відіграє роль дельта-символа Кронекера у (2.58).

Власні функції оператора мають ще одну властивість. Вони утворюють повну (замкнену) систему функцій. Це означає, що довільну функцію  $\varphi$  тих самих змінних, від яких залежать функції  $U_n$  і яка має однакові з функціями  $U_n$  граничні умови, можна розвинути за функціями  $U_n$  у вигляді

$$\varphi(x) = \sum_n C_n U_n(x). \quad (2.61)$$

Якщо спектр власних функцій неперервний, то розвинення має вигляд

$$\varphi(x) = \int C_L U_L(x) dL = \int C(L) U_L(x) dL. \quad (2.62)$$

У (2.61), (2.62) за допомогою  $x$  позначено змінні, через які записується оператор  $\hat{L}$ .

Властивість повноти системи власних функцій оператора широко використовується у квантовій механіці. Для прикладу розглянемо питання про ймовірність дозволених значень фізичних величин.

Нехай фізична величина  $L$  зображається оператором  $\hat{L}$ , який має дискретний спектр власних значень  $L_1, L_2, \dots, L_n, \dots$  та власних функцій  $U_1, U_2, \dots, U_n, \dots$ . Для спрощення будемо вважати, що власні значення — невироджені. Припустимо також, що квантова система знаходиться у стані  $\Psi$ , але хвилюва функція не є власною функцією оператора  $\hat{L}$ . Тоді в разі вимірювання величини  $L$  одержимо одне з власних значень  $L_1, L_2, \dots, L_n, \dots$ . Яка ймовірність того, що при однократному вимірюванні дістанемо задане власне значення, наприклад  $L_n$ ?

Розвинемо хвилюву функцію  $\Psi$  в ряд за власними функціями оператора  $\hat{L}$ :

$$\Psi(x) = \sum_m C_m U_m(x). \quad (2.63)$$

Щоб знайти коефіцієнти розвинення, помножимо (2.63) зліва на  $U_n^*(x)$  й одержаний результат проінтегруємо по всій області зміни  $x$ :



$$\int U_n^*(x)\Psi(x)dx = \sum_m C_m \int U_n^*(x)U_m(x)dx = \sum_m C_m \delta_{nm} = C_n. \quad (2.64)$$

Пронормуємо тепер хвильову функцію з використанням розвинення (2.63):

$$\begin{aligned} 1 &= \int |\Psi(x)|^2 dx = \int \Psi(x)\Psi^*(x)dx = \\ &= \sum_m \sum_n C_m C_n^* \int U_m(x)U_n^*(x)dx = \\ &= \sum_m \sum_n C_m C_n^* \delta_{nm} = \sum_n |C_n|^2. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Таким чином,  $|C_n|^2$  має зміст імовірності. Щоб установити, з чим пов'язана ця імовірність, запишемо середнє значення величини  $L$ :

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \int \Psi^*(x)\hat{L}\Psi(x)dx = \sum_m \sum_n C_m^* C_n \int U_m(x)\hat{L}U_n(x)dx = \\ &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n L_n \int U_m^*(x)U_n(x)dx = \\ &= \sum_m \sum_n C_m^* C_n L_n \delta_{nm} = \sum_n |C_n|^2 L_n. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Тут ураховано, що  $U_n(x)$  є власною функцією оператора  $\hat{L}$ :

$$\hat{L}U_n(x) = L_n U_n(x). \quad (2.67)$$

Із (2.66) випливає висновок:  $|C_n|^2$  є імовірністю того, що  $L = L_n$ , тобто

$$w(L_n) = |C_n|^2 = \left| \int U_n^*(x)\Psi(x)dx \right|^2. \quad (2.68)$$

Якщо оператор  $\hat{L}$  має неперервні спектри власних значень і власних функцій

$$\hat{L}U_L(x) = LU_L(x), \quad (2.69)$$

то хвильову функцію  $\Psi(x)$  розвинемо в інтеграл

$$\Psi(x) = \int C(L)U_L(x)dL, \quad (2.70)$$

коефіцієнти  $C(L)$  у якому мають вигляд

$$C(L) = \int U_L^*(x)\Psi(x)dx. \quad (2.71)$$

Для середнього значення фізичної величини тепер дістанемо

$$\begin{aligned}
 \langle L \rangle &= \int \Psi^*(x) \hat{L} \Psi(x) dx = \\
 &= \int dx \int C^*(L) U_L^*(x) dL \hat{L} \int C(L') U_{L'}(x) dL' = \\
 &= \int dL C^*(L) \int dL' C(L') \int U_L^*(x) \hat{L} U_{L'}(x) dx = \\
 &= \int dL C^*(L) \int dL' C(L') L' \delta(L-L') = \int |C(L)|^2 L dL. \quad (2.72)
 \end{aligned}$$

Отже,  $|C(L)|^2 dL$  є імовірністю того, що величина  $L$  має значення в інтервалі  $L, L + dL$ .

## 2.4. Власні значення і функції операторів імпульсу та проєкції моменту імпульсу

Для ілюстрації попереднього матеріалу і з метою наступного використання результатів знайдемо власні функції та значення двох простих операторів — оператора імпульсу й оператора  $z$ -проєкції моменту імпульсу.

Згідно з (2.28)  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ , тому рівняння на власні значення і функції оператора  $\hat{p}$  має вигляд

$$-i\hbar\nabla U(\vec{r}) = \bar{p} U(\vec{r}). \quad (2.73)$$

Відокремивши змінні, дістанемо диференціальне рівняння

$$\frac{dU(\vec{r})}{U(\vec{r})} = \frac{i}{\hbar} \bar{p} d\vec{r}, \quad (2.74)$$

розв'язками якого є функції

$$U_{\bar{p}}(\vec{r}) = A e^{\frac{i}{\hbar} \bar{p} \vec{r}}. \quad (2.75)$$

У разі відсутності граничних умов спектри власних значень  $\bar{p}$  та власних функцій  $U_{\bar{p}}(\vec{r})$  — неперервні. Крім того, кожному власному значенню  $\bar{p}$  відповідає одна власна функція (2.75), тобто власні значення оператора імпульсу є невідродженими.

Функції (2.75) неможливо нормувати звичайним способом (див. (2.57)), оскільки

$$\int |U_{\bar{p}}(\vec{r})|^2 dV = \infty. \quad (2.76)$$

У подібних випадках використовується нормування на дельта-функцію Дірака. Пояснимо це докладніше. Проінтегрує-

мо по всій області зміни координат не  $|U_{\bar{p}}(\bar{r})|^2$ , а добуток  $U_{\bar{p}}^*(\bar{r})U_{\bar{p}'}(\bar{r})$ :

$$\int U_{\bar{p}}^*(\bar{r})U_{\bar{p}'}(\bar{r})dV = A^2 \int e^{\frac{i}{\hbar}(\bar{p}'-\bar{p})\bar{r}} dV = \\ = A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(p'_x-p_x)x} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(p'_y-p_y)y} dy \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(p'_z-p_z)z} dz. \quad (2.77)$$

Кожен із трьох останніх інтегралів визначає дельта-функцію (див. дод. I), наприклад

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(p'_x-p_x)x} dx = \delta(p'_x-p_x); \quad (2.78)$$

тому

$$\int U_{\bar{p}}^*(\bar{r})U_{\bar{p}'}(\bar{r})dV = A^2 (2\pi\hbar)^3 \delta(p'_x-p_x) \delta(p'_y-p_y) \times \\ \times \delta(p'_z-p_z) = A^2 (2\pi\hbar)^3 \delta(\bar{p}'-\bar{p}). \quad (2.79)$$

Виберемо для  $A$  значення  $A = (2\pi\hbar)^{-3/2}$ , тоді

$$\int U_{\bar{p}}^*(\bar{r})U_{\bar{p}'}(\bar{r})dV = \delta(\bar{p}'-\bar{p}). \quad (2.80)$$

Отже, нормовані на дельта-функцію власні функції оператора імпульсу мають вигляд

$$U_{\bar{p}}(\bar{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\bar{p}\bar{r}}. \quad (2.81)$$

Оператор  $z$ -проекції орбітального моменту імпульсу виражається формулою (2.40):

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (2.82)$$

Запишемо рівняння на його власні функції та значення:

$$-i\hbar \frac{\partial U(\varphi)}{\partial \varphi} = \hat{L}_z U(\varphi). \quad (2.83)$$

Розв'язок цього рівняння має вигляд

$$U(\varphi) = C e^{\frac{i}{\hbar}L_z\varphi}. \quad (2.84)$$

Кут  $\varphi$  змінюється у межах від 0 до  $2\pi$ , тому для виконання вимоги однозначності функція  $U(\varphi)$  має задовольняти умову

$$U(\varphi + 2\pi) = U(\varphi). \quad (2.85)$$

Підставивши в цю умову (2.84), дістанемо рівняння

$$e^{\frac{i}{\hbar} L_z 2\pi} = 1, \quad (2.86)$$

яке задовольняється, якщо

$$\frac{2\pi}{\hbar} L_z = 2\pi m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.87)$$

Із (2.87) визначаються дозволені власні значення  $L_z$ :

$$L_z = m\hbar, \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (2.88)$$

Тоді власні функції (2.84) набувають вигляду

$$U_m(\varphi) = C e^{im\varphi}. \quad (2.89)$$

Сталу інтегрування  $C$  знайдемо, використавши умову нормування:

$$1 = \int_0^{2\pi} |U_m(\varphi)|^2 d\varphi = C^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = C^2 2\pi; \quad C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \quad (2.90)$$

Таким чином, остаточно

$$U_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}. \quad (2.91)$$

## 2.5. Умови сумісної вимірюваності фізичних величин

У п. 1.2 зазначалось, що хвильова функція квантової системи визначається повним набором — сукупністю фізичних величин, які за заданих умов мають певні (точні) значення. Проте співвідношення невизначеностей (1.1), (1.2) свідчать, що не всякі величини можуть мати одночасно точні значення. Наприклад, у разі точного значення координати  $x$  проєкція імпульсу  $p_x$  буде невизначеною або навпаки. Це означає, що вимірювання координати  $x$  спричинює невизначеність проєкції імпульсу  $p_x$ , але не впливає на проєкції  $p_y$ ,  $p_z$ .

Іншими словами, величини  $x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  можуть мати одночасно певні значення, вони сумісно вимірювані, а  $x$  і  $p_x$  — сумісно не вимірювані. У зв'язку з цим потрібно знайти зручнішу за співвідношення невизначеностей ознаку сумісної вимірюваності кількох фізичних величин.

Доведемо спочатку, що комутативні оператори мають спільні власні функції.

Припустимо, що оператори  $\hat{L}$  та  $\hat{M}$  комутують, тобто

$$\hat{L}\hat{M} = \hat{M}\hat{L}, \quad (2.92)$$

а функція  $U_n$  є власною функцією оператора  $\hat{L}$ :

$$\hat{L}U_n = L_n U_n. \quad (2.93)$$

Подіявши на (2.93) оператором  $\hat{M}$ , дістанемо рівняння

$$\hat{M}\hat{L}U_n = L_n \hat{M}U_n; \quad (2.94)$$

у лівій частині якого внаслідок (2.92) оператори  $\hat{L}$ ,  $\hat{M}$  можна поміняти місцями:

$$\hat{L}\hat{M}U_n = L_n \hat{M}U_n. \quad (2.95)$$

Уведемо позначення

$$\hat{M}U_n = V_n; \quad (2.96)$$

тоді (2.95) можна записати як рівняння

$$\hat{L}V_n = L_n V_n, \quad (2.97)$$

з якого випливає, що функція  $V_n$  теж є власною функцією оператора  $\hat{L}$ . Це означає, що функція  $V_n$  може відрізнитися від функції  $U_n$  лише сталим множником, який позначимо як  $M_n$ :

$$V_n = M_n U_n. \quad (2.98)$$

Підставивши (2.98) у (2.96), дістанемо рівняння

$$\hat{M}U_n = M_n U_n, \quad (2.99)$$

яке свідчить про те, що функція  $U_n$  — власна функція оператора  $\hat{M}$ .

Якщо власні значення оператора  $\hat{L}$  є виродженими, то його власні функції  $U_{n\alpha}$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, f$  ( $f$  — кратність виродження) можуть не бути власними функціями оператора  $\hat{M}$ . Однак із функцій  $U_{n\alpha}$  завжди можна утворити такі лінійні комбінації

$$U'_n = \sum_{\alpha} a_{\alpha} U_{n\alpha}, \quad (2.100)$$

які будуть власними функціями оператора  $\hat{M}$ .

Отже, комутативні оператори мають спільну систему власних функцій; тому, якщо хвильова функція  $\Psi$  є власною функцією одного з таких операторів, то вона буде власною функцією також іншого оператора, що означає сумісну вимірність відповідних фізичних величин.

Розглянемо приклади. Оператори  $\hat{x}$  та  $\hat{p}_x$  мають вигляд  $\hat{x} = x$ ,  $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ . У п. 2.1 з'ясовано, що вони некомутативні:

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar,$$

тобто величини  $x$  і  $p_x$  одночасно не мають точних значень. Такий висновок нам уже відомий на підставі аналізу хвильо-

вих властивостей мікрочастинок, що свідчить про несуперечливість теорії.

Проаналізуємо тепер комутацію операторів проекцій моменту імпульсу  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ ,  $\hat{L}_z$  та квадрата моменту імпульсу  $\hat{L}^2$ . З цією метою виконаємо дії:

$$\begin{aligned}\hat{L}_x \hat{L}_y \Psi &= \left[ -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] \left[ -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \right] \Psi = \\ &= -\hbar^2 \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left( z \frac{\partial \Psi}{\partial x} - x \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) = \\ &= -\hbar^2 \left( y \frac{\partial \Psi}{\partial x} + yz \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z \partial x} - yx \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y \partial x} + zx \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y \partial x} \right).\end{aligned}$$

Таким самим способом знаходимо

$$\hat{L}_y \hat{L}_x \Psi = -\hbar^2 \left( zy \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + x \frac{\partial \Psi}{\partial y} + xz \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z \partial y} \right).$$

Отже,

$$\begin{aligned}\hat{L}_x \hat{L}_y \Psi - \hat{L}_y \hat{L}_x \Psi &= -\hbar^2 \left( y \frac{\partial \Psi}{\partial x} - x \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right) = \\ &= i\hbar \left[ -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \Psi = i\hbar \hat{L}_z \Psi,\end{aligned}$$

тобто

$$\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = i\hbar \hat{L}_z.$$

Оскільки координатні осі  $x$ ,  $y$ ,  $z$  — рівноправні, можна за аналогією записати

$$\hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y = i\hbar \hat{L}_x, \quad \hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z = i\hbar \hat{L}_y.$$

Оператори  $\hat{L}^2$  і  $\hat{L}_z$  у сферичних координатах мають вигляд (див. (2.40), (2.41))

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}; \quad \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Неважко переконатися, що ці оператори комутують:

$$\hat{L}_z \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_z = 0,$$

а отже,

$$\hat{L}_x \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_x = 0; \quad \hat{L}_y \hat{L}^2 - \hat{L}^2 \hat{L}_y = 0.$$

Підбиваючи підсумок, зазначимо, що комутують лише оператори  $\hat{L}_z$  та  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_y$  і  $\hat{L}^2$  та  $\hat{L}_x$  і  $\hat{L}^2$ . Це означає, що одночасно вимірюваними є величини  $\hat{L}^2$ , тобто модуль вектора

$\bar{L} \left( |\bar{L}| = \sqrt{(\bar{L})^2} \right)$  та проекція  $L_z$ , або  $L^2$  і  $L_y$ , або  $L^2$  та  $L_x$ .  
 Однак якщо  $L_z$  має точне значення, то  $L_x$  і  $L_y$  будуть невизначеними, оскільки оператори  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  — некомутативні. Якщо  $L_y$  має точне значення, то невизначеними будуть складові  $L_x$  та  $L_z$  і т. д.

Невизначеним за напрямом залишається також вектор  $\bar{L}$ .

Зауважимо, що наведені висновки справедливі, якщо виділено (за допомогою зовнішнього поля) вісь  $z$  (або вісь  $x$ , або вісь  $y$ ). Отже, якщо треба виміряти, наприклад, складову  $L_z$ , то потрібно квантову систему помістити в зовнішнє (наприклад, магнітне) поле, напрям якого відповідає осі  $z$ , і виконати вимірювання. Якщо ж уздовж поля вибрати вісь  $x$ , то вимірювання складовою  $L_x$  і т. д.

## 2.6. Співвідношення невизначеностей Гейзенберга

Співвідношення невизначеностей (1.1) та (1.2), одержані за допомогою елементарних міркувань при аналізі явища дифракції мікрочастинок, у зв'язку з їх принциповим характером потребують більш строгого обґрунтування, більш точного запису і більш загальної форми.

Розглянемо дві фізичні величини  $A$  та  $B$ , які зображаються операторами  $\hat{A}, \hat{B}$ . Припустимо, що ці оператори не комутують, і позначимо їх комутатор як  $i\hat{C}$ :

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hat{C}. \quad (2.101)$$

Уявну одиницю виділено для зручності наступних обчислень.

Будемо вважати також, що хвильова функція системи не є власною функцією операторів  $\hat{A}, \hat{B}$ , тобто величини  $A, B$  не мають певних значень. У разі їх вимірювання кожного разу будемо одержувати різні значення з числа власних значень операторів  $\hat{A}, \hat{B}$ .

Уведемо середні значення  $\langle A \rangle, \langle B \rangle$  та відхилення від них:

$$\Delta A = A - \langle A \rangle; \quad \Delta B = B - \langle B \rangle. \quad (2.102)$$

При різних вимірюваннях відхилення будуть різними, тому слід користуватись їх усередненими значеннями. Проте

$$\langle \Delta A \rangle = \langle \Delta B \rangle = 0, \quad (2.103)$$

у зв'язку з чим як усереднені значення відхилень (невизначеностей) використовують корені квадратні з дисперсій  $\langle (\Delta A)^2 \rangle, \langle (\Delta B)^2 \rangle$ .

Оператори відхиленя мають вигляд

$$\hat{\Delta A} = \hat{A} - \langle A \rangle; \quad \hat{\Delta B} = \hat{B} - \langle B \rangle, \quad (2.104)$$

причому, як легко переконатися, комутатор цих операторів теж дорівнює  $i\hat{C}$ :

$$\hat{\Delta A} \hat{\Delta B} - \hat{\Delta B} \hat{\Delta A} = i\hat{C}. \quad (2.105)$$

Розглянемо інтеграл

$$I(\alpha) = \int \left| (\alpha \hat{\Delta A} - i \hat{\Delta B}) \Psi \right|^2 d\tau, \quad (2.106)$$

в якому  $\alpha$  — довільний дійсний множник. Його можна перетворити до вигляду

$$\begin{aligned} I(\alpha) &= \int \left( \alpha \hat{\Delta A} - i \hat{\Delta B} \right) \Psi \left( \alpha \hat{\Delta A}^* + i \hat{\Delta B}^* \right) \Psi^* d\tau = \\ &= \alpha^2 \int \left( \hat{\Delta A} \Psi \right) \hat{\Delta A}^* \Psi^* d\tau + i\alpha \int \left( \hat{\Delta A} \Psi \right) \hat{\Delta B}^* \Psi^* d\tau - \\ &- i\alpha \int \left( \hat{\Delta B} \Psi \right) \hat{\Delta A}^* \Psi^* d\tau + \int \left( \hat{\Delta B} \Psi \right) \hat{\Delta B}^* \Psi^* d\tau. \end{aligned} \quad (2.107)$$

Застосувавши умову самоспряженості операторів  $\hat{\Delta A}^*$  і  $\hat{\Delta B}^*$ , дістанемо

$$\begin{aligned} I(\alpha) &= \alpha^2 \int \Psi^* \hat{\Delta A} \hat{\Delta A} \Psi d\tau + i\alpha \int \Psi^* \hat{\Delta B} \hat{\Delta A} \Psi d\tau - \\ &- i\alpha \int \Psi^* \hat{\Delta A} \hat{\Delta B} \Psi d\tau + \int \Psi^* \hat{\Delta B} \hat{\Delta B} \Psi d\tau = \\ &= \alpha^2 \langle (\Delta A)^2 \rangle - i\alpha \langle iC \rangle + \langle (\Delta B)^2 \rangle. \end{aligned} \quad (2.108)$$

Тут ураховано комутатор (2.105) та спосіб обчислення середніх значень (2.22).

Із (2.106) випливає, що  $I(\alpha) \geq 0$ ; тому

$$I(\alpha) = \alpha^2 \langle (\Delta A)^2 \rangle + \alpha \langle C \rangle + \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq 0. \quad (2.109)$$

З метою аналізу (2.109) розглянемо нерівність

$$ax^2 + bx + c \geq 0, \quad a > 0.$$

Вона виконується, якщо

$$b^2 - 4ac \leq 0, \quad 4ac \geq b^2; \quad (2.110)$$

тому, прийнявши, що у (2.109)  $\alpha = x$ ,  $a = \langle (\Delta A)^2 \rangle$ ,  $b = \langle C \rangle$ ,  $c = \langle (\Delta B)^2 \rangle$ , дістанемо



$$4\langle(\Delta A)^2\rangle\langle(\Delta B)^2\rangle\geq\langle(C)\rangle^2, \quad (2.111)$$

або

$$\langle(\Delta A)^2\rangle\langle(\Delta B)^2\rangle\geq\frac{1}{4}\langle(C)\rangle^2. \quad (2.112)$$

Співвідношення (2.112) є співвідношенням невизначеностей Гейзенберга в найзагальнішому вигляді.

Зіставимо (2.112) з (1.1). Нехай  $A = x$ ,  $B = p_x$ , тоді комутатор (2.101) матиме вигляд

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hat{C} = \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar, \quad \hat{C} = \hbar. \quad (2.113)$$

У цьому разі співвідношення невизначеностей (2.112) набуває вигляду

$$\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p_x)^2\rangle\geq\frac{1}{4}\hbar^2, \quad (2.114)$$

тобто

$$\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle}\sqrt{\langle(\Delta p_x)^2\rangle}\geq\frac{\hbar}{2}. \quad (2.115)$$

Таким чином, у (1.1) під  $\Delta x$  слід розуміти середньоквадратичне значення  $\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle}$ , а під  $\Delta p_x$  — середньоквадратичне значення  $\sqrt{\langle(\Delta p_x)^2\rangle}$ .

## Розділ 3

# РІВНЯННЯ ШРЕДІНГЕРА

### 3.1. Загальне (часове) рівняння Шредінгера

Головне завдання квантової механіки — обчислення середніх значень фізичних величин та ймовірностей процесів — вирішується за допомогою хвильової функції. Тому вона є центральним поняттям квантової механіки, а спосіб її знаходження належить до основних принципів квантової теорії, таких як співвідношення невизначеностей, обчислення середніх значень величин, фізичний зміст власних значень операторів та ін.

Як і інші принципи, цей спосіб не виводиться, а лише обґрунтовується, тобто фактично постулюється на основі експериментальних фактів. Обґрунтування можна побудувати по-різному, але в його основі мають лежати хвильові властивості мікрочастинок.

Побудуємо обґрунтування на твердженні, що *хвильова функція* є розв'язком деякого рівняння, яке містить лінійні самоспряжені оператори. Загальна форма рівняння впливає з *принципу причитності*, який полягає у тому, що хвильова функція в момент часу  $t$  має бути наслідком її значення у момент часу  $t = 0$ , оскільки вона описує не лише стан системи, а і його еволюцію в часі. Зміна хвильової функції з часом визначається похідною  $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ ; тому можна припустити, що рівняння має вигляд

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{F} \Psi, \quad (3.1)$$

де  $\hat{F}$  — деякий лінійний самоспряжений оператор.

Щоб знайти оператор  $\hat{F}$ , можна розглянути деякий конкретний випадок і зробити відповідні узагальнення. Skorистаємося тим, що відомою є хвильова функція вільної частинки

$$\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)}. \quad (3.2)$$

Підстановкою неважко переконатися, що вона задовольняє рівняння

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{T} \Psi, \quad (3.3)$$

в якому  $\hat{T}$  — оператор кінетичної енергії:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (3.4)$$

У разі підстановки слід урахувати, що енергія  $E$  вільної частинки та її імпульс  $\vec{p}$  пов'язані співвідношенням

$$E = \frac{p^2}{2m}. \quad (3.5)$$

Загалом, коли частинка не є вільною, вона має крім кінетичної енергії ще й потенціальну; тому оператор  $\hat{T}$  у (3.3) слід замінити на оператор повної енергії, тобто на оператор Гамільтона

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}). \quad (3.6)$$

Тоді дістанемо загальне (часове) рівняння Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi. \quad (3.7)$$

За відсутності магнітного поля (див. п. 10.1) воно записується як

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (3.8)$$

Для складної системи з  $N$  частинок, що взаємодіють між собою та із зовнішнім полем, рівняння Шредінгера записується у вигляді (3.7), але оператор Гамільтона виражається формулою (2.43а). Зрозуміло, що в цьому разі хвильова функція залежить від координат усіх частинок:

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t). \quad (3.9)$$

Рівняння Шредінгера (3.7) є основним рівнянням квантової механіки. У принципі, розв'язавши це рівняння, можна знайти хвильову функцію  $\Psi(\vec{r}, t)$ , а отже, середні значення фізичних величин та ймовірності їхніх дозволених значень, а також її зміну з часом  $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ . Тому рівняння Шредінгера відіграє роль рівняння руху у квантовій механіці подібно до рівнянь Лагранжа (Гамільтона) у класичній механіці. Зауважимо, проте, що розв'язки рівнянь Лагранжа визначають вірогідні значення координат та імпульсів, тоді як із рівняння Шредінгера вірогідно визначається лише хвильова функція, за допомогою якої фізичні величини обчислюються у розумінні середніх, а не вірогідних значень.

Іншою особливістю рівняння (3.7) є наявність у ньому першої похідної за часом. У класичній фізиці рівняння такого типу,

наприклад рівняння теплопровідності Фур'є, не мають періодичних розв'язків. Однак у лівій частині рівняння Шредінгера фігурує уявна одиниця, завдяки якій воно може мати також періодичні розв'язки (прикладом останніх є хвильова функція вільної частинки).

### 3.2. Рівняння неперервності

Більшість квантово-механічних задач потребують розв'язку рівняння Шредінгера (3.7); однак деякі важливі висновки можна дістати, не розв'язуючи його.

Запишемо рівняння (3.8) для частинки у полі потенціальних сил і комплексно-спряжене рівняння:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U \Psi; \quad (3.10)$$

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi^* + U \Psi^*. \quad (3.11)$$

У (3.11) ураховано, що потенціальна енергія  $U$  — дійсна функція; тому  $U^* = U$ .

Помножимо (3.10) зліва на  $\Psi^*$ , а (3.11) — на  $\Psi$ , і від першого рівняння віднімемо друге:

$$i\hbar \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*). \quad (3.12)$$

Перепишемо (3.12) у вигляді

$$\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} (\Psi \Delta \Psi^* - \Psi^* \Delta \Psi) \quad (3.13)$$

та проаналізуємо це рівняння.

Ліва частина (3.13) є похідною густини ймовірності  $\rho_i = |\Psi|^2$ :

$$\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\Psi \Psi^*) = \frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 = \frac{\partial \rho_i}{\partial t}. \quad (3.14)$$

Праву частину (3.13) перетворимо за допомогою формули векторного аналізу

$$\operatorname{div}(\varphi \vec{a}) \equiv \nabla(\varphi \vec{a}) = \varphi \nabla \vec{a} + \vec{a} \nabla \varphi \equiv \varphi \operatorname{div} \vec{a} + \vec{a} \operatorname{grad} \varphi. \quad (3.15)$$

Якщо прийняти, що  $\varphi = \Psi$ ,  $\vec{a} = \nabla \Psi^*$ , дістанемо

$$\operatorname{div}(\Psi \nabla \Psi^*) = \Psi \nabla \nabla \Psi^* + (\nabla \Psi^*) \nabla \Psi = \Psi \Delta \Psi^* + (\nabla \Psi^*) \nabla \Psi. \quad (3.16)$$

Запишемо також комплексно-спряжене співвідношення

$$\operatorname{div}(\Psi \nabla \Psi^*) = \Psi^* \Delta \Psi + (\nabla \Psi) \nabla \Psi^* \quad (3.17)$$

і від (3.16) віднімемо (3.17):

$$\operatorname{div}(\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) = \Psi \Delta \Psi^* - \Psi^* \Delta \Psi. \quad (3.18)$$

Підставивши (3.14) та (3.18) у (3.13), дістанемо рівняння

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_i = 0, \quad (3.19)$$

в якому введено позначення

$$\vec{j}_i = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi). \quad (3.20)$$

Рівняння (3.19) належить до *рівнянь неперервності*, змістом яких є відповідні закони збереження. Щоб з'ясувати, якому саме закону збереження відповідає це рівняння, перепишемо його, використавши визначення дивергенції вектора:

$$-\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \operatorname{div} \vec{j}_i \equiv \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \oint_S \vec{j}_i \cdot d\vec{s}. \quad (3.21)$$

Зліва маємо зменшення за  $t$  імовірності місцеположення частинки в одиниці об'єму, а у правій частині фігурує потік вектора  $\vec{j}_i$  крізь замкнену поверхню  $S$ , що оточує одичний об'єм. Тому вектор  $\vec{j}_i$  має зміст *вектора густини струму ймовірності*. Чисельно він дорівнює імовірності, яка внаслідок руху частинки переноситься за  $t$  крізь одиницю площі поверхні, перпендикулярної до потоку ймовірності.

Рівняння (3.19) відповідає закону збереження імовірності або, іншими словами, закону збереження числа частинок.

Помноживши (3.19) на електричний заряд частинки  $e$ , дістанемо рівняння

$$\frac{\partial (e\rho_i)}{\partial t} + \operatorname{div} (e\vec{j}_i) = 0. \quad (3.22)$$

Добуток

$$\rho = e\rho_i = e|\Psi|^2 \quad (2.23)$$

є густиною електричного заряду, зумовленою рухом частинки, внаслідок якого заряд «розмазується» у просторі.

Величина

$$\vec{j} = e\vec{j}_i = \frac{ie\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad (3.24)$$

називається *вектором густини електричного струму*, що виникає в разі руху зарядженої частинки.

Ураховуючи (3.23) і (3.24), рівняння (3.22) набирає вигляду

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0. \quad (3.25)$$

Це відоме в електродинаміці *рівняння неперервності*, змістом якого є закон збереження електричного заряду.

### 3.3. Стаціонарні стани

Рівняння Шредінгера (3.7) набирає конкретного вигляду, якщо, виходячи з умови поставленої задачі, знайти вигляд оператора Гамільтона  $\hat{H}$ , який визначається оператором потенціальної енергії  $U(\vec{r}, t)$ .

Розглянемо важливий випадок, коли потенціальна енергія, а отже, і гамільтоніан  $\hat{H}$  від часу не залежать. Покажемо, що в цьому разі середні значення фізичних величин та ймовірності їхніх дозволених значень теж не залежать від часу. Такі стани квантової системи називаються *стаціонарними*.

Якщо  $\hat{H} = \hat{H}(\vec{r}) \neq \hat{H}(t)$ , то рівняння (3.7) можна записати у вигляді

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H}(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) \quad (3.26)$$

і шукати хвильову функцію  $\Psi(\vec{r}, t)$  як добуток:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(t) \Psi(\vec{r}). \quad (3.27)$$

Підставимо (3.27) у (3.26), ураховуючи, що в лівій частині (3.26) диференціювання за часом стосується лише часового множника  $\varphi(t)$ :

$$i\hbar \Psi(\vec{r}) \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = \varphi(t) \hat{H}(\vec{r}) \Psi(\vec{r}). \quad (3.28)$$

Поділивши це рівняння на добуток (3.27), знайдемо співвідношення

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\Psi(\vec{r})} \hat{H}(\vec{r}) \Psi(\vec{r}), \quad (3.29)$$

в якому ліва частина є функцією часу, а права — функцією координат. Однак дві функції різних змінних дорівнюють одна одній лише в разі їх рівності одній і тій самій сталій величині. Позначимо цю величину літерою  $E$ , тоді з (3.29) випливають два рівняння:

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = E; \quad (3.30)$$

$$\frac{1}{\Psi(\vec{r})} \hat{H}(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = E. \quad (3.31)$$

Рівняння (3.30) можна переписати у вигляді

$$\frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \varphi(t) E. \quad (3.32)$$

Воно легко інтегрується за допомогою відокремлення змінних:

$$\varphi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Et} = e^{-i\omega t}. \quad (3.33)$$

Рівняння (3.31) помножимо на  $\Psi(\vec{r})$  і дістанемо рівняння на власні значення та власні функції оператора Гамільтона  $\hat{H}$ , тобто оператора повної енергії:

$$\hat{H}(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}). \quad (3.34)$$

Це рівняння називається *рівнянням Шредінгера для стаціонарних станів*, або *стаціонарним рівнянням Шредінгера*. Запишемо його у розгорнутому вигляді:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}) + U(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}). \quad (3.35)$$

Якщо функцію  $U(\vec{r})$  відомо, то рівняння (3.35) можна розв'язати і знайти спектр власних значень  $E$ , тобто дозволені значення енергії частинки та спектр власних функцій  $\Psi(\vec{r})$ . Функції  $\Psi(\vec{r})$  є лише координатними частинами повних хвильових функцій (3.27), але їх теж називають хвильовими функціями.

Таким чином, повна хвильова функція стаціонарного стану (3.27) має вигляд

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})e^{-i\omega t}, \quad (3.36)$$

причому хвильову функцію  $\Psi(\vec{r})$  можна знайти, розв'язавши стаціонарне рівняння Шредінгера (3.35).

Середні значення фізичних величин виражаються формулою (2.22):

$$\langle L \rangle = \int \Psi^* \hat{L} \Psi d\tau. \quad (3.37)$$

Підставимо у (3.37) хвильову функцію стаціонарного стану (3.36) і врахуємо, що оператор  $\hat{L}$  діє на функцію координат, а інтеграл обчислюється за координатами. Тоді

$$\langle L \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}) e^{i\omega t} \hat{L} \Psi(\vec{r}) e^{-i\omega t} d\tau = \int \Psi^*(\vec{r}) \hat{L} \Psi(\vec{r}) d\tau, \quad (3.38)$$

тобто  $\langle L \rangle \neq f(t)$ .

Імовірності дозволених значень фізичних величин обчислюються за (2.68):

$$w(L_n) = \left| \int U_n^*(\vec{r}) \Psi d\tau \right|^2. \quad (3.39)$$

Підставивши у (3.39) хвильову функцію (3.36) та врахувавши попередні зауваження, дістанемо

$$w(L_n) = \left| \int U_n^*(\bar{r}) \Psi(\bar{r}) d\tau \right|^2 \neq f(t). \quad (3.40)$$

Із (3.38) і (3.40) випливає, що у стаціонарних станах середні значення фізичних величин та ймовірності їхніх дозволених значень від часу не залежать.

Згідно з (3.34) у стаціонарному стані певне значення має енергія системи  $E$ . Цю обставину теж можна використати як визначення стаціонарного стану. Проте зручною ознакою є незалежність від часу оператора Гамільтона.

Неважко переконатись у тому, що у стаціонарних станах від часу не залежать також ймовірність місцеположення частинки (1.10), густина електричного заряду (3.23) і густина електричного струму (3.24).

### 3.4. Зміна середніх значень фізичних величин із часом

У п. 3.3 з'ясовано, що у стаціонарних станах середні значення фізичних величин від часу не залежать. Розглянемо тепер їх зміну з часом.

Середні значення фізичних величин, як відомо, обчислюються за формулою (2.22), яка загалом має вигляд

$$\langle L \rangle = \int \Psi^*(\bar{r}, t) \hat{L}(\bar{r}, t) \Psi(\bar{r}, t) d\tau \quad (3.41)$$

Будемо шукати похідну  $\frac{d\langle L \rangle}{dt}$ , враховуючи, що інтеграл у (3.41) обчислюється за координатами; тому похідну  $\frac{d}{dt}$  можна внести під знак інтеграла і диференціювати добуток  $\Psi^* \hat{L} \Psi$ . Крім того, оператор  $\hat{L}$  та хвильові функції  $\Psi$  залежать від координат і часу; тому формально

$$\frac{d\Psi}{dt} = \frac{\partial\Psi}{\partial t} + (\nabla\Psi) \frac{\partial\bar{r}}{\partial t}; \quad \frac{d\hat{L}}{dt} = \frac{\partial\hat{L}}{\partial t} + (\nabla\hat{L}) \frac{\partial\bar{r}}{\partial t}. \quad (3.42)$$

Однак у квантовій механіці координати не залежать явно від часу (нагадаємо, що залежність  $\bar{r} = \bar{r}(t)$  є рівнянням траєкторії частинки); тому  $\frac{\partial\bar{r}}{\partial t} = 0$  і

$$\frac{d\Psi}{dt} = \frac{\partial\Psi}{\partial t}; \quad \frac{d\hat{L}}{dt} = \frac{\partial\hat{L}}{\partial t}. \quad (3.43)$$



Диференціюючи (3.41) за часом з урахуванням зауважень, дістаємо

$$\begin{aligned} \frac{d\langle L \rangle}{dt} &= \int \left\{ \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{L} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \Psi + \Psi^* \hat{L} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\} d\tau = \\ &= \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{L} \Psi d\tau + \int \Psi^* \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \Psi d\tau + \int \Psi^* \hat{L} \frac{\partial \Psi}{\partial t} d\tau. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Перший та третій доданки перетворимо за допомогою часового рівняння Шредингера (3.7), з якого випливає, що

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \Psi; \quad \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} \hat{H}^* \Psi^* \quad (3.45)$$

Тоді (3.44) набирає вигляду

$$\frac{d\langle L \rangle}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} \int (\hat{H}^* \Psi^*) \hat{L} \Psi d\tau + \int \Psi^* \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \Psi d\tau + \frac{1}{i\hbar} \int \Psi^* \hat{L} \hat{H} \Psi d\tau. \quad (3.46)$$

Перший інтеграл подамо як

$$\int (\hat{H}^* \Psi^*) \hat{L} \Psi d\tau = \int (\hat{L} \Psi) \hat{H}^* \Psi^* d\tau \quad (3.47)$$

і скористаємося умовою самоспряженості оператора  $\hat{H}$  (див. (2.10))

$$\int U_1^* \hat{H} U_2 d\tau = \int U_2 \hat{H}^* U_1^* d\tau. \quad (3.48)$$

Увівши позначення  $U_1 = \Psi^*$  та  $U_2 = \hat{L} \Psi$ , дістанемо

$$\int (\hat{L} \Psi) \hat{H}^* \Psi^* d\tau = \int \Psi^* \hat{H} \hat{L} \Psi d\tau, \quad (3.49)$$

після чого (3.46) набере вигляду

$$\frac{d\langle L \rangle}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} \int \Psi^* \hat{H} \hat{L} \Psi d\tau + \int \Psi^* \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \Psi d\tau + \frac{1}{i\hbar} \int \Psi^* \hat{L} \hat{H} \Psi d\tau. \quad (3.50)$$

Запишемо тепер праву частину у (3.50) одним інтегралом і винесемо функцію  $\Psi^*$  за дужки ліворуч, а функцію  $\Psi$  — праворуч:

$$\frac{d\langle L \rangle}{dt} = \int \Psi^* \left\{ \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} (\hat{L} \hat{H} - \hat{H} \hat{L}) \right\} \Psi d\tau. \quad (3.51)$$

Середнє значення  $\langle L \rangle$  обчислюється за допомогою інтеграла по координатах, тому можна записати

$$\begin{aligned} \frac{d\langle L \rangle}{dt} &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle L(t + \Delta t) \rangle - \langle L(t) \rangle}{\Delta t} = \left\langle \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{L(t + \Delta t) - L(t)}{\Delta t} \right\rangle = \\ &= \left\langle \frac{dL}{dt} \right\rangle = \int \Psi^* \frac{d\hat{L}}{dt} \Psi d\tau. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Це означає, що похідна за часом від середнього дорівнює середньому похідної. З порівняння (3.51) та (3.52) випливає визначення похідної оператора за часом:

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = \frac{\partial\hat{L}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}(\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L}). \quad (3.53)$$

Тут перший доданок ураховує явну залежність оператора  $\hat{L}$  від часу, а другий — неявну залежність від часу координат, від яких залежить оператор  $\hat{L}$ .

У класичній механіці похідна за часом функції  $F$ , що залежить від узагальнених координат  $q_s$ , узагальнених імпульсів  $p_s$  і часу  $t$ , виражається за формулою

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + [H, F], \quad (3.54)$$

в якій

$$[H, F] = \sum_{s=1}^f \left\{ \frac{\partial F}{\partial q_s} \frac{\partial H}{\partial p_s} - \frac{\partial H}{\partial q_s} \frac{\partial F}{\partial p_s} \right\}, \quad (3.55)$$

де  $f$  — число ступенів вільності системи, а  $[H, F]$  називається *дужкою Пуассона*.

Порівнюючи (3.53) та (3.54), доходимо висновку, що оператор

$$[\hat{H}, \hat{L}] = \frac{1}{i\hbar}(\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L}) = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{L} - \hat{L}\hat{H}). \quad (3.56)$$

слід назвати *квантовою дужкою Пуассона*, тобто похідну оператора за часом (3.53) можна записати у вигляді

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = \frac{\partial\hat{L}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}]. \quad (3.57)$$

За допомогою квантової дужки Пуассона (3.56) похідну середнього значення фізичної величини за часом (3.51) запишемо як

$$\frac{d\langle L \rangle}{dt} = \int \Psi^* \frac{d\hat{L}}{dt} \Psi d\tau = \int \Psi^* \left\{ \frac{\partial\hat{L}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}] \right\} \Psi d\tau. \quad (3.58)$$

### 3.5. Квантові рівняння руху. Теорема Ернфеста

Підставимо у (3.57) замість оператора  $\hat{L}$  по черзі оператори  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$ ,  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$ ,  $\hat{p}_z$ . Вони явно від часу не залежать, тому дістанемо операторні рівняння

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = [\hat{H}, \hat{x}], \quad \frac{d\hat{y}}{dt} = [\hat{H}, \hat{y}], \quad \frac{d\hat{z}}{dt} = [\hat{H}, \hat{z}]; \quad (3.59)$$

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = [\hat{H}, \hat{p}_x], \quad \frac{d\hat{p}_y}{dt} = [\hat{H}, \hat{p}_y], \quad \frac{d\hat{p}_z}{dt} = [\hat{H}, \hat{p}_z]. \quad (3.60)$$

Ці рівняння, аналогічні класичним рівнянням Гамільтона, називаються *квантовими рівняннями Гамільтона*.

Оператор Гамільтона частинки в разі відсутності магнітного поля має вигляд

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, t). \quad (3.61)$$

За допомогою (3.59) та (3.61) знайдемо похідну  $\frac{d\hat{x}}{dt}$ . Оператор  $\hat{x}$  комутує з операторами  $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ ,  $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ,  $U(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, t)$ ; тому

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = [\hat{H}, \hat{x}] = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{x} - \hat{x}\hat{H}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \hat{x} - \hat{x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right). \quad (3.62)$$

Урахувавши далі, що

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \hat{x} \Psi(x) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \Psi + \hat{x} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = 2 \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \hat{x} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}; \quad (3.63)$$

$$\hat{x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = \hat{x} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}, \quad (3.64)$$

знайдемо комутатор

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \hat{x} - \hat{x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} = 2 \frac{\partial}{\partial x}, \quad (3.65)$$

після чого (3.62) набуває вигляду

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{1}{m} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{1}{m} \hat{p}_x. \quad (3.66)$$

Аналогічно дістанемо три операторних рівняння

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{1}{m} \hat{p}_x; \quad \frac{d\hat{y}}{dt} = \frac{1}{m} \hat{p}_y; \quad \frac{d\hat{z}}{dt} = \frac{1}{m} \hat{p}_z. \quad (3.67)$$

Знайдемо тепер похідну  $\frac{d\hat{p}_x}{dt}$ . Оператор  $\hat{p}_x$  комутує з операторами  $\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$ ,  $\hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$  і, звичайно, сам із собою, тобто з оператором  $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ , проте не комутує з оператором  $U(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, t)$ ; тому

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = [\hat{H}, \hat{p}_x] = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{H}) = \hat{H} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \hat{H} = \hat{U} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \hat{U}. \quad (3.68)$$

Ураховуючи, що

$$\hat{U} \frac{\partial}{\partial x} \Psi = \hat{U} \frac{\partial \Psi}{\partial x}; \quad (3.69)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \hat{U} \Psi = \hat{U} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi \frac{\partial \hat{U}}{\partial x}, \quad (3.70)$$

знаходимо

$$\hat{U} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \hat{U} = -\frac{\partial \hat{U}}{\partial x} = \hat{F}_x. \quad (3.71)$$

На підставі (3.68) та (3.71) дістаємо

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = \hat{F}_x. \quad (3.72)$$

Подібні рівняння матимемо також для похідних  $\frac{d\hat{p}_y}{dt}$ ,  $\frac{d\hat{p}_z}{dt}$ .  
Отже,

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = \hat{F}_x; \quad \frac{d\hat{p}_y}{dt} = \hat{F}_y; \quad \frac{d\hat{p}_z}{dt} = \hat{F}_z. \quad (3.73)$$

Ці рівняння можна розглядати як другий закон Ньютона в операторній формі.

Користуючись операторним рівнянням (3.67)

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{1}{m} \hat{p}_x, \quad (3.74)$$

за допомогою (3.41) і (3.52) можна записати

$$\left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \int \Psi^* \frac{d\hat{x}}{dt} \Psi d\tau = \frac{1}{m} \int \Psi^* \hat{p}_x \Psi d\tau = \frac{1}{m} \langle p_x \rangle. \quad (3.75)$$

Аналогічно, використовуючи (3.67) та (3.73), дістанемо

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle p_x \rangle, \quad \frac{d\langle y \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle p_y \rangle, \quad \frac{d\langle z \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle p_z \rangle; \quad (3.76)$$

$$\frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle F_x \rangle, \quad \frac{d\langle p_y \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle F_y \rangle, \quad \frac{d\langle p_z \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle F_z \rangle. \quad (3.77)$$

Рівності (3.76), (3.77) називаються *теоремами Еренфеста*. Вони означають, що у квантовій механіці справджуються класичні співвідношення, але для середніх значень величин.

### 3.6. Закони збереження та їх зв'язок із симетрією

У фізиці при розв'язуванні конкретних задач найчастіше використовують відповідні динамічні або статистичні закони. Перші встановлюють однозначні зв'язки між фізичними вели-

чинами, а за допомогою других однозначно визначаються лише ймовірності тих чи інших значень фізичних величин. До динамічних законів належать другий закон Ньютона, закон Кулона, рівняння Максвелла та ін. Прикладами статистичних законів є розподіл Максвелла та розподіл Больцмана. Рівняння Шредінгера, що дає змогу визначити хвильову функцію (амплітуду ймовірності), теж належить до статистичних законів.

Поряд із динамічними і статистичними законами важливе значення у фізиці мають також закони збереження, згідно з якими значення певних величин під час процесу залишаються сталими, не змінючись із часом. Якщо деталі процесу, які описуються динамічними законами, нас не цікавлять, то закони збереження можуть істотно спростити розрахунки.

Є закони збереження, які можна встановити за допомогою динамічних рівнянь руху. Вони відіграють підлеглу роль, оскільки без них можна обійтися, скориставшись рівняннями руху. Це стосується, зокрема, законів збереження, відомих із класичної механіки. Проте існують процеси, для яких динамічні закони невідомо, і тоді закони збереження, знайдені дослідним шляхом, мають вирішальне значення. Така ситуація виникає, наприклад, у разі перетворень елементарних частинок завдяки сильній та слабкій взаємодіям.

Закони збереження часто ототожнюють з інтегралами руху. У класичній механіці *інтегралами руху* називають такі функції координат, імпульсів і часу, які під час руху системи зберігають сталі значення. Число незалежних інтегралів може досягти  $6N$ , де  $N$  — число частинок системи, але не всі вони однаково важливі.

Найважливіші інтеграли руху є адитивними функціями координат та імпульсів, пов'язаними з властивостями симетрії системи. Такі інтеграли руху називають *законами збереження*. У класичній механіці їх сім: це закони збереження енергії, трьох проекцій імпульсу і трьох проекцій моменту імпульсу. Звичайно, якщо обмежуватися лише законами збереження, то закони збереження та інтеграли руху можна вважати тотожними поняттями.

У квантовій механіці закони збереження означають незалежність від часу середніх значень фізичних величин:

$$\frac{d\langle L \rangle}{dt} = 0. \quad (3.78)$$

Для збереження цієї вимоги відповідно до (3.56) — (3.58) має виконуватись умова

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{L} - \hat{L}\hat{H}) = 0. \quad (3.79)$$

Ця умова визначає *квантово-механічну ознаку* закону збереження: зберігаються величини, оператори яких явно від часу не залежать і комутують з оператором Гамільтона системи.

Комутація операторів  $\hat{L}$  та  $\hat{H}$  означає інваріантність оператора Гамільтона щодо перетворення, пов'язаного з оператором  $\hat{L}$ . У свою чергу, інваріантність оператора Гамільтона є наслідком інваріантності квантової системи, а інваріантність системи щодо деякого перетворення — це елемент її симетрії.

Таким чином, приходимо до важливого висновку про зв'язок законів збереження з симетрією системи. Такий зв'язок є змістом *теорема Нетер*. Не наводячи її точного формулювання, вкажемо, що згідно з цією теоремою наявність симетрії системи (відповідно симетрії рівняння руху, гамільтоніана, лагранжіана, дії системи) зумовлює існування деякого закону збереження. Проілюструємо ці висновки прикладами.

Названі вище сім законів збереження класичної механіки діють також у квантовій механіці. Вони впливають з однорідності часу й однорідності та ізотропності простору.

*Однорідність часу* полягає у тому, що в ньому немає виділених моментів, усі моменти часу — рівноправні, еквівалентні. Внаслідок цього замкнена система або система, що знаходиться у незалежних від часу зовнішніх полях, інваріантна щодо зміщення у часі, а це означає, що її гамільтоніан від часу не залежить, тобто  $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$ . Тоді згідно з (3.57) можна записати

$$\frac{d\hat{H}}{dt} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{H}] = 0. \quad (3.80)$$

Оскільки гамільтоніан є оператором енергії, відповідно до (3.52)

$$\frac{d\langle E \rangle}{dt} = 0; \langle E \rangle = \text{const}. \quad (3.81)$$

Отже, закон збереження енергії впливає з однорідності часу.

*Однорідність простору* означає еквівалентність усіх його точок, тому замкнена система інваріантна щодо паралельного перенесення (зміщення, трансляції) як цілого. Всяке скінченне

зміщення складається з нескінченно малих зміщень, тому розглянемо нескінченно мале зміщення системи на вектор  $\delta \bar{a}$  (рис. 2). Унаслідок такого зміщення у точ-

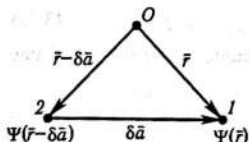


Рис. 2. Просторове зміщення системи

ку 1, у якій хвильова функція має значення  $\Psi(\vec{r})$ , перейде з точки 2 значення хвильової функції  $\Psi(\vec{r} - \delta\vec{a})$ , тобто відбудеться її перетворення

$$\Psi(\vec{r}) \rightarrow \Psi(\vec{r} - \delta\vec{a}). \quad (3.82)$$

Уведемо оператор нескінченно малого зміщення  $\hat{T}(\delta\vec{a})$ :

$$\hat{T}(\delta\vec{a})\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} - \delta\vec{a}). \quad (3.83)$$

Розвиваючи функцію  $\Psi(\vec{r} - \delta\vec{a})$  в ряд за степенями  $\delta\vec{a}$  і враховуючи, що  $\delta\vec{a}$  — нескінченно мала величина, дістаємо

$$\hat{T}(\delta\vec{a})\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} - \delta\vec{a}) = \Psi(\vec{r}) - \delta\vec{a}\nabla\Psi(\vec{r}) = (1 - \delta\vec{a}\nabla)\Psi(\vec{r}), \quad (3.84)$$

тобто оператор трансляції  $\hat{T}(\delta\vec{a})$  має вигляд

$$\hat{T}(\delta\vec{a}) = 1 - \delta\vec{a}\nabla. \quad (3.85)$$

Оскільки  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ , тобто  $\nabla = \frac{i}{\hbar}\hat{p}$ , оператор  $\hat{T}(\delta\vec{a})$  можна записати як

$$\hat{T}(\delta\vec{a}) = 1 - \frac{i}{\hbar}\delta\vec{a}\hat{p}. \quad (3.86)$$

Замкнена система інваріантна щодо трансляції на вектор  $\delta\vec{a}$ , тому її гамільтоніан  $\hat{H}$  має комутувати з оператором  $\hat{T}(\delta\vec{a})$ :

$$\hat{T}(\delta\vec{a})\hat{H} = \hat{H}\hat{T}(\delta\vec{a}). \quad (3.87)$$

Підстановка (3.86) у (3.87) дає співвідношення

$$\left(1 - \frac{i}{\hbar}\delta\vec{a}\hat{p}\right)\hat{H} = \hat{H}\left(1 - \frac{i}{\hbar}\delta\vec{a}\hat{p}\right), \quad (3.88)$$

з якого після розкриття дужок дістанемо

$$\hat{p}\hat{H} = \hat{H}\hat{p}. \quad (3.89)$$

Таким чином, робимо висновок, що оператор імпульсу  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$  явно від часу не залежить і комутує з оператором Гамільтона замкненої системи; тому імпульс замкненої системи зберігається, тобто є інтегралом руху:

$$\langle \vec{p} \rangle = \text{const}. \quad (3.90)$$

*Ізотропність простору* полягає в еквівалентності всіх напрямів у ньому, тому замкнена система інваріантна щодо поворотів. Розглянемо її поворот навколо осі  $z$  на нескінченно малий кут  $\delta\phi$ . У разі такого повороту деяка точка системи за час  $\delta t$  зміститься на вектор

$$\delta\vec{a} = \vec{v}\delta t = [\vec{\omega}\vec{r}]\delta t = [\vec{\omega}\delta t\vec{r}] = [\delta\vec{\phi}\vec{r}]. \quad (3.91)$$

Вектор  $\delta\vec{\phi}$ , як і вектор кутової швидкості  $\vec{\omega}$ , спрямований уздовж осі повороту  $z$ . Підставивши (3.91) у (3.86), знайдемо

оператор повороту, тобто оператор перетворення хвильової функції в разі повороту системи на кут  $\delta\phi$ :

$$\hat{R}(\delta\phi) = 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \hat{p} = 1 - \frac{i}{\hbar} [\delta\phi \hat{r}] \hat{p} = 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\phi [\hat{r} \hat{p}]. \quad (3.92)$$

Тут використано таку властивість мішаного добутку:

$$[\bar{a}\bar{b}]\bar{c} = \bar{a}[\bar{b}\bar{c}] = \bar{b}[\bar{c}\bar{a}]. \quad (3.93)$$

Оператор

$$\hat{L} = [\hat{r} \hat{p}] \quad (3.94)$$

є оператором моменту імпульсу частинки, тому

$$\hat{R}(\delta\phi) = 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\phi \hat{L}. \quad (3.95)$$

Унаслідок інваріантності замкненої системи щодо повороту на кут  $\delta\phi$  її оператор Гамільтона має комутувати з оператором  $\hat{R}(\delta\phi)$ :

$$\hat{R}(\delta\phi) \hat{H} = \hat{H} \hat{R}(\delta\phi). \quad (3.96)$$

Підставивши (3.95) у (3.96), після елементарних спрощень дістанемо

$$\hat{L} \hat{H} = \hat{H} \hat{L}. \quad (3.97)$$

Із (3.94) та (3.97) випливає, що момент імпульсу замкненої системи зберігається:

$$\langle \hat{L} \rangle = \text{const}. \quad (3.98)$$

Векторні рівності (3.90), (3.98) рівнозначні скалярним:

$$\langle p_x \rangle = \text{const}, \langle p_y \rangle = \text{const}, \langle p_z \rangle = \text{const}; \quad (3.99)$$

$$\langle L_x \rangle = \text{const}, \langle L_y \rangle = \text{const}, \langle L_z \rangle = \text{const}; \quad (3.100)$$

тому, враховуючи (3.81), маємо сім інтегралів руху.

Закони збереження енергії, імпульсу та моменту імпульсу пов'язані з інваріантністю оператора Гамільтона стосовно неперервних перетворень симетрії, які можна здійснювати повторенням нескінченно малих зміщень і поворотів. Однак є типи симетрії, що ґрунтуються на дискретних перетвореннях, які не зводяться до нескінченно малих. У класичній механіці такі типи симетрії не приводять до інтегралів руху, але у квантовій механіці інваріантність гамільтоніана щодо дискретних перетворень теж обумовлює відповідні закони збереження.

Важливим прикладом дискретних перетворень є просторова інверсія (віддзеркалювання у початку координат), яка полягає у зміні знака координат:

$$x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z, \vec{r} \rightarrow -\vec{r}. \quad (3.101)$$



Оператор просторової інверсії  $\hat{P}$  визначається співвідношенням

$$\hat{P}\Psi(\bar{r}) = \Psi(-\bar{r}). \quad (3.102)$$

Припустимо, що оператор Гамільтона  $\hat{H}$  системи інваріантний щодо просторової інверсії, тобто комутує з оператором  $\hat{P}$ :

$$\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}. \quad (3.103)$$

У цьому разі оператори  $\hat{P}$  та  $\hat{H}$  мають спільну систему власних функцій, а отже, хвильова функція  $\Psi(\bar{r})$  буде власною функцією також оператора  $\hat{P}$ , і рівняння на власні значення та функції оператора просторової інверсії можна записати у вигляді

$$\hat{P}\Psi(\bar{r}) = \lambda\Psi(\bar{r}), \quad (3.104)$$

де  $\lambda$  — власне значення оператора  $\hat{P}$ , яке називається *просторовою парністю*.

Із (3.102) випливає, що

$$\hat{P}^2\Psi(\bar{r}) = \hat{P}\Psi(-\bar{r}) = \Psi(\bar{r}), \quad (3.105)$$

і на підставі (3.104) можна записати

$$\hat{P}^2\Psi(\bar{r}) = \lambda\hat{P}\Psi(\bar{r}) = \lambda^2\Psi(\bar{r}). \quad (3.106)$$

Таким чином,  $\lambda^2 = 1$ ,  $\lambda = \pm 1$ .

Якщо  $\lambda = 1$ , тобто просторова парність дорівнює одиниці, то

$$\hat{P}\Psi^{(+)}(\bar{r}) = \Psi^{(+)}(-\bar{r}) = \Psi^{(+)}(\bar{r}), \quad (3.107)$$

і стан системи називається *парним*, а якщо  $\lambda = -1$  (просторова парність дорівнює  $-1$ ), то

$$\hat{P}\Psi^{(-)}(\bar{r}) = \Psi^{(-)}(-\bar{r}) = -\Psi^{(-)}(\bar{r}), \quad (3.108)$$

а стан системи називається *непарним*.

Якщо умова (3.103) виконується, то просторова парність  $\lambda$  є інтегралом руху, тобто існує закон збереження просторової парності. Який його фізичний зміст?

При просторовій інверсії маємо дзеркальне відображення системи; тому закон збереження просторової парності означає, що дві системи, кожна з яких є дзеркальним відображенням іншої, рівноправні, мають однакове право на існування (рівноправність правого і лівого). Цей висновок ґрунтується на припущенні про інваріантність гамільтоніана щодо просторової інверсії, тому потребує експериментальної перевірки. Досліди підтверджують, що у процесах, обумовлених електромагнітною та сильною взаємодіями, закон збереження просторової парності дійсно виконується, але у слабких процесах він порушується (Лі, Янг, Ву, 1956 р.). Це порушення зумовлює важливі наслідки, які вивчаються у фізиці елементарних частинок.

### 3.7. Граничний перехід до класичної механіки

Згідно з принципом відповідності (Н. Бор, 1923 р.) результати квантової механіки за певних умов мають збігатися з результатами класичної механіки. Розглянемо детальніше ці умови.

Нехай частинка здійснює одновимірний рух, тоді на основі теорем Еренфеста (3.76), (3.77) можна записати квантове рівняння руху

$$m \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = - \frac{\partial U(x)}{\partial x}, \quad (3.109)$$

в якому використано позначення

$$\bar{x} = \langle x \rangle; \quad \frac{\partial U(x)}{\partial x} = \left\langle \frac{\partial U(x)}{\partial x} \right\rangle. \quad (3.110)$$

Припустимо, що хвильова функція частинки відмінна від нуля в малому інтервалі  $\Delta x \ll \bar{x}$ . Така хвильова функція називається *хвильовим пакетом* (вона є «пакетом» плоских хвиль де Бройля), а значення  $x = \bar{x}$  можна вважати «центром мас» хвильового пакета.

Уведемо нову змінну  $\xi = x - \bar{x} = \Delta x$ ,  $x = \bar{x} + \xi$ ; тоді рівняння (3.109) можна записати як

$$m \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = - \frac{\partial U(\bar{x} + \xi)}{\partial x}. \quad (3.111)$$

Розвинемо функцію  $\partial U(\bar{x} + \xi) / \partial x$  в ряд й обмежимося трьома доданками:

$$\frac{\partial U(\bar{x} + \xi)}{\partial x} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial^2 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^2} \xi + \frac{1}{2} \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \xi^2. \quad (3.112)$$

Тут ураховано, що

$$\left[ \frac{\partial U(\bar{x} + \xi)}{\partial \xi} \right]_{\xi=0} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}}. \quad (3.113)$$

Беручи до уваги, що  $\bar{\xi} = \overline{\Delta x} = 0$ ,  $\overline{\xi^2} = \overline{(\Delta x)^2}$ , дістаємо

$$m \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = - \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \overline{(\Delta x)^2}. \quad (3.114)$$

Якщо виконується умова

$$\left| \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} \right| \gg \frac{1}{2} \left| \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \right| \overline{(\Delta x)^2}, \quad (3.115)$$

то рівняння (3.114) можна записати у вигляді

$$m \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}}. \quad (3.116)$$

Це рівняння є класичним рівнянням руху центра мас хвильового пакета, тобто класичним рівнянням руху частинки, що рухається разом із центром хвильового пакета.

Умова (3.115) виконується, якщо функція  $U(x)$  є повільно змінною у просторі (тоді похідна  $\partial^3 U(\bar{x})/\partial \bar{x}^3$  буде малою), а  $(\Delta x)^2$  — досить малою величиною. Проте малому значенню  $(\Delta x)^2$  відповідає значна невизначеність імпульсу частинки, оскільки із співвідношень невизначеностей Гейзенберга випливає, що

$$(\Delta p_x)^2 = \frac{\hbar^2}{4(\Delta x)^2}. \quad (3.117)$$

З іншого боку, в разі переходу до класичної частинки невизначеність імпульсу має бути неістотною. Це можливо за умови

$$(\rho_x)^2 \gg (\Delta p_x)^2, \quad (3.118)$$

тобто якщо частинка має досить велику кінетичну енергію:

$$E = \frac{1}{2m} p_x^2 = T. \quad (3.119)$$

Отже, перехід до класичної механіки відбувається за великої кінетичної енергії частинок, що знаходяться в повільно змінних у просторі полях.

Із цим критерієм застосовності класичної механіки внутрішньо пов'язаний трохи інший критерій.

Будемо шукати розв'язок часового рівняння Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U \Psi \quad (3.120)$$

у вигляді

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} S(\vec{r}, t)}, \quad (3.121)$$

де  $S(\vec{r}, t)$  — функція координат і часу, що має розмірність дії.

Підставивши (3.121) у (3.120), знайдемо рівняння для функції  $S$ :

$$\frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + U - \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 S = -\frac{\partial S}{\partial t}. \quad (3.122)$$

Якщо вважати, що  $\hbar = 0$ , то матимемо рівняння класичної механіки

$$\frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + U = -\frac{\partial S}{\partial t}, \quad (3.123)$$

яке еквівалентне рівнянням Гамільтона і називається *рівнянням Гамільтона—Якобі*.

Таким чином, можна вважати, що граничний перехід до класичної механіки відбувається при  $\hbar \rightarrow 0$ , тобто при  $\hbar \ll S$ , якщо  $S$  — дія системи.

Обидва критерії переходу до класичної механіки (великі значення кінетичної енергії та  $\hbar \rightarrow 0$ ) можна обґрунтувати за допомогою *оптико-механічної аналогії*. Вона полягає у тому, що квантова механіка ґрунтується на хвильових властивостях мікрочастинок, а хвильова оптика — на хвильових властивостях світла, тоді як класична механіка використовує поняття траєкторії частинки, а її оптичний аналог (геометрична оптика) — поняття світлового променя як траєкторії фотона.

Критерій застосовності геометричної оптики має вигляд  $\lambda \rightarrow 0$  в розумінні  $\lambda \ll D$ , де  $\lambda$  — довжина хвилі світла;  $D$  — розміри неоднорідностей на його шляху. За аналогією критерій застосовності класичної механіки слід записати як

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} \rightarrow 0, \quad (3.124)$$

де  $\lambda$  — довжина хвилі де Бройля для частинки;  $p$  — її імпульс.

Критерій (3.124) виконується при  $\hbar \rightarrow 0$ ,  $p \rightarrow \infty$ , тобто при досить великій кінетичній енергії частинки.

Розглянемо приклад. Кінетична енергія електрона атома гідрогену  $E = 13,6 \text{ eV} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$ , а його функція дії  $S = ET$ , де  $T$  — період обертання електрона навколо ядра, тобто період світлових коливань ( $T \sim 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ с}$ ). Отже,  $S \sim 3 \cdot 10^{-33} \text{ Дж} \cdot \text{с} \sim \hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ , тобто критерій  $\hbar \ll S$  не виконується. Це означає, що до атомного електрона класична механіка незастосовна.

З іншого боку, електрон, прискорений різницею потенціалів  $V$  до кінетичної енергії  $E = eV \geq 10^3 \text{ eV}$ , утворює трек (траєкторію) у камері Вільсона. Час прискорення  $T = l/v \sim l/c \sim 1 \text{ м} / (3 \cdot 10^8 \text{ м/с}) = 10^{-9} \text{ с}$ , тому  $S = ET \sim 10^{-16} \text{ Дж} \cdot 10^{-9} \text{ с} = 10^{-25} \text{ Дж} \cdot \text{с} \gg \hbar = 1,05 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ . Це означає, що до такого електрона методи класичної механіки застосовні.

# Розділ 4

## НАЙПРОСТІШІ ЗАДАЧІ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ. ОДНОВИМІРНИЙ РУХ

---

### 4.1. Загальні властивості одновимірного руху

Приступаючи до розв'язування конкретних задач квантової механіки, розпочнемо з найпростіших систем, пов'язаних з одновимірним рухом частинки, для яких існують точні розв'язки стаціонарного рівняння Шредінгера. Спочатку розглянемо загальні властивості такого руху.

Будемо вважати, що частинка може здійснювати рух уздовж осі  $x$ ; тоді координати  $y, z$  не змінюються й оператор Лапласа  $\Delta$  можна записати як

$$\Delta = \frac{d^2}{dx^2}, \quad (4.1)$$

а оператор Гамільтона для стаціонарних станів набере вигляду

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x). \quad (4.2)$$

На підставі (4.2) запишемо стаціонарне рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + U(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (4.3)$$

та доведемо, що в цьому разі рівні енергії є невідродженіми, тобто певному значенню енергії відповідає одна хвильова функція.

Перепишемо рівняння (4.3) у вигляді

$$\frac{1}{\Psi} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2m(U-E)}{\hbar^2} \quad (4.4)$$

і припустимо, що значенню енергії  $E$  відповідають дві хвильові функції  $\Psi_1$  та  $\Psi_2$ . Це означає, що

$$\frac{1}{\Psi_1} \frac{d^2\Psi_1}{dx^2} = \frac{2m(U-E)}{\hbar^2}; \quad \frac{1}{\Psi_2} \frac{d^2\Psi_2}{dx^2} = \frac{2m(U-E)}{\hbar^2}. \quad (4.5)$$

Прирівнюючи ліві частини рівнянь (4.5), дістаємо рівняння

$$\frac{1}{\Psi_1} \frac{d^2 \Psi_1}{dx^2} = \frac{1}{\Psi_2} \frac{d^2 \Psi_2}{dx^2}, \quad (4.6)$$

яке можна записати так:

$$\Psi_2 \frac{d^2 \Psi_1}{dx^2} - \Psi_1 \frac{d^2 \Psi_2}{dx^2} = 0, \quad (4.7)$$

або

$$\frac{d}{dx} \left( \Psi_2 \frac{d\Psi_1}{dx} - \Psi_1 \frac{d\Psi_2}{dx} \right) = 0. \quad (4.8)$$

Таким чином,

$$\Psi_2 \frac{d\Psi_1}{dx} - \Psi_1 \frac{d\Psi_2}{dx} = \text{const}. \quad (4.9)$$

З умови  $\Psi(\infty) = 0$  випливає, що  $\text{const} = 0$ ; тому

$$\Psi_2 \frac{d\Psi_1}{dx} = \Psi_1 \frac{d\Psi_2}{dx}, \quad (4.10)$$

тобто

$$\frac{d\Psi_1}{\Psi_1} = \frac{d\Psi_2}{\Psi_2}. \quad (4.11)$$

Інтегруючи рівняння (4.11), дістаємо

$$\ln \Psi_1 = \ln \Psi_2 + \ln C, \quad \Psi_1 = C\Psi_2. \quad (4.12)$$

Множення хвильової функції на сталий множник не змінює стану системи; тому функції  $\Psi_1$  і  $\Psi_2$  фактично збігаються, а це означає, що рівень енергії  $E$  невідроджений.

Розглянемо тепер випадок, коли потенціальна енергія частинки  $U(x)$  у точці  $x = x_0$  змінюється стрибком від значення  $U_1 \neq \infty$  при  $x < x_0$  в області 1 до  $U_2 \neq 0$  при  $x > x_0$  в області 2 (рис. 3).

Якщо частинка може перейти з області 1 в область 2, то густина ймовірності  $|\Psi(x)|^2$  має бути також неперервною в точці  $x_0$ , а отже, і хвильова функція  $|\Psi(x)|$  має бути неперервною, тобто має виконуватись умова

$$\Psi_1(x_0) = \Psi_2(x_0), \quad (4.13)$$

де  $\Psi_1$  та  $\Psi_2$  — хвильові функції праворуч і ліворуч від точки  $x_0$ .

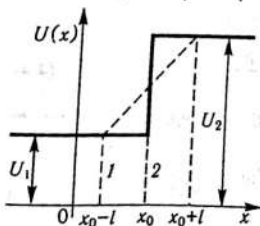


Рис. 3. Стрибокподібна зміна потенціальної енергії частинки

Неперервною має бути також похідна  $d\Psi/dx$ . Щоб довести це, замінімо стрибок потенціальної енергії поступовою зміною її від  $U_1$  до  $U_2$  в малому інтервалі  $2l$ , як показано на рис. 3. Запишемо рівняння (4.4) у вигляді

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2m(U-E)}{\hbar^2} \Psi, \quad (4.14)$$

тоді

$$\int_{x_0-l}^{x_0+l} \frac{d^2\Psi}{dx^2} dx = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_0-l}^{x_0+l} [U(x)-E] \Psi dx. \quad (4.15)$$

Лівий інтеграл має значення

$$\int_{x_0-l}^{x_0+l} \frac{d^2\Psi}{dx^2} dx = \left[ \frac{d\Psi}{dx} \right]_{x_0-l}^{x_0+l} = \left( \frac{d\Psi_1}{dx} \right)_{x_0+l} - \left( \frac{d\Psi_2}{dx} \right)_{x_0-l},$$

а до правого інтеграла застосуємо теорему про середнє:

$$\int_{x_0-l}^{x_0+l} [U(x)-E] \Psi dx = \overline{(U-E)\Psi} \cdot 2l.$$

Тоді рівність (4.15) набере вигляду

$$\left( \frac{d\Psi_1}{dx} \right)_{x_0+l} - \left( \frac{d\Psi_2}{dx} \right)_{x_0-l} = \overline{(U-E)\Psi} \cdot 2l.$$

Якщо тепер перейти до границі при  $l \rightarrow 0$ , то дістанемо

$$\left( \frac{d\Psi_1}{dx} \right)_{x_0} - \left( \frac{d\Psi_2}{dx} \right)_{x_0} = 0,$$

або

$$\Psi'_1(x_0) = \Psi'_2(x_0). \quad (4.16)$$

## 4.2. Частинка в потенціальній ямі з абсолютно непрозорими стінками

Розглянемо частинку з потенціальною енергією

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x < -\frac{a}{2}; \\ 0, & -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}; \\ \infty, & x > \frac{a}{2}, \end{cases}$$

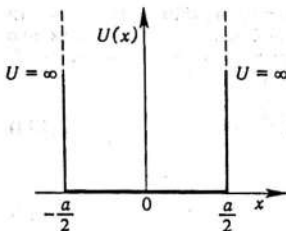


Рис. 4. Симетрична потенціальна яма з непрозорими стінками

графік якої зображено на рис. 4 і яка називається *потенціальною ямою* (потенціальним ящиком) із нескінченно високими (абсолютно непрозорими) стінками. Звичайно, це ідеалізована система, але її аналіз приводить до повчальних результатів.

Частинка не може мати нескінченно велику енергію; тому вона не проникає в області  $x \leq -\frac{a}{2}$ ,  $x \geq \frac{a}{2}$  і може перебувати лише в проміжку  $-\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}$ , де  $U = 0$ . Отже, її гамільтоніан має вигляд

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad (4.17)$$

а стаціонарне рівняння Шредінгера запишеться як

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = E \Psi,$$

або

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -k^2 \Psi, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (4.18)$$

До рівняння (4.18) слід ще додати умови

$$\Psi\left(-\frac{a}{2}\right) = 0; \quad \Psi\left(\frac{a}{2}\right) = 0, \quad (4.19)$$

зумовлені вказаною вище неможливістю перебування частинки в точках  $x = \pm \frac{a}{2}$ .

Потенціальна енергія  $U(x)$  та оператор Гамільтона (4.17) інваріантні щодо просторової інверсії, тобто вони не змінюються при перетворенні  $x \rightarrow -x$ . Тому відповідно до п. 3.6 хвильова функція  $\Psi(x)$  має бути або парною ( $\Psi = \Psi^{(+)}$ ), або непарною ( $\Psi = \Psi^{(-)}$ ). Через це два частинних розв'язки рівняння (4.18) запишемо у вигляді

$$\Psi^{(+)}(x) = A \cos kx; \quad (4.20)$$

$$\Psi^{(-)}(x) = B \sin kx, \quad (4.21)$$

оскільки косинус — парна функція, а синус — непарна.



Внаслідок симетрії потенціальної енергії щодо перетворення інверсії досить знайти хвильову функцію та енергію частинки в області  $0 \leq x < \frac{a}{2}$ , які автоматично застосовні також в області  $-\frac{a}{2} < x \leq 0$ .

Спочатку розглянемо парні стани  $\Psi^{(+)}(x)$ . Виходячи з умови  $\Psi^{(+)}\left(\frac{a}{2}\right) = 0$ , маємо рівняння

$$A \cos \frac{ka}{2} = 0,$$

розв'язком якого при  $k > 0$  є

$$\frac{ka}{2} = \frac{\pi}{2} + N\pi, \quad N = 0, 1, 2, \dots,$$

тобто

$$k_n = \frac{(2N+1)\pi}{a} = \frac{\pi n}{a}, \quad n = 1, 3, 5, \dots \quad (4.22)$$

Із (4.18), (4.20), (4.22) випливає, що енергія і хвильова функція частинки у парних станах мають вигляд

$$E_n^{(+)} = \frac{\hbar k_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 3, 5, \dots; \quad (4.23)$$

$$\Psi_n^{(+)}(x) = A \cos \frac{n\pi x}{a}. \quad (4.24)$$

Сталу інтегрування  $A$  знайдемо з умови нормування хвильової функції

$$\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} |\Psi_n^{(+)}(x)|^2 dx = |A|^2 \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \cos^2 \frac{n\pi x}{a} dx = |A|^2 \frac{a}{2} = 1,$$

з якої випливає, що  $A = e^{i\alpha} \sqrt{\frac{2}{a}}$ , де  $a$  — довільна дійсна величина.

Тоді

$$\Psi_n^{(+)}(x) = e^{i\alpha} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{n\pi x}{a},$$

але сталий фазовий множник  $e^{i\alpha}$  не впливає на стан частинки. Тому, вибравши значення  $\alpha = 0$ , дістанемо

$$\Psi_n^{(+)}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{n\pi x}{a}. \quad (4.25)$$



Рис. 5. Асиметрична потенціальна яма

Перейдемо тепер до непарних станів  $\Psi^{(-)}(x)$ . Підставивши (4.21) в умову (4.19), знайдемо рівняння

$$B \sin \frac{ka}{2} = 0,$$

з якого випливає, що

$$\frac{ka}{2} = N\pi, N = 1, 2, 3, \dots \quad (4.26)$$

Значення  $N = 0$  виключається, оскільки при  $k = 0$  маємо  $\Psi^{(-)}(x) \equiv 0$ , тобто стану з  $k = 0$  не існує. Такий висновок можна дістати також із співвідношень невизначеностей Гейзенберга. Частинка, локалізована в ділянці простору розміром  $a$ , має невизначеність імпульсу  $\Delta p_x = \hbar/a \neq 0$ , тому  $k = \frac{p_x}{\hbar} \neq 0$ .

На підставі (4.26) маємо

$$k_n = \frac{2N\pi}{a} = \frac{n\pi}{a}, n = 2, 4, 6, \dots, \quad (4.27)$$

а також

$$E_n^{(-)} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}. \quad (4.28)$$

Підставивши (4.27) у хвильову функцію (4.21) і пронормувавши її, знайдемо

$$\Psi_n^{(-)}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}. \quad (4.29)$$

Із (4.23) та (4.28) випливає, що енергію частинки у потенціальній ямі з абсолютно непрозорими стінками можна обчислювати за допомогою об'єднаної формули

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}, n = 1, 2, 3, \dots, \quad (4.30)$$

але хвильова функція у разі вибору початку координат, указаному на рис. 4, залежить від парності числа  $n$ :

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} \Psi_n^{(+)}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{n\pi x}{a}, n = 1, 3, 5, \dots; \\ \Psi_n^{(-)}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, n = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (4.31)$$

Початок координат можна вибрати так, як показано на рис. 5, тобто зсунувши його на рис. 4 ліворуч на  $\frac{a}{2}$ , що означає перетворення координат  $x \rightarrow x + \frac{a}{2}$ .

Потенціальна енергія  $U(x)$  на рис. 5 неінваріантна щодо просторової інверсії, тому хвильові функції не поділяються на парні та непарні. При перетворенні  $x \rightarrow x + \frac{a}{2}$  формула (4.30) не зміниться, але легко переконатися, що обидві хвильові функції (4.31) зводяться до вигляду

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}. \quad (4.32)$$

### 4.3. Частинка у потенціальній ямі скінченної глибини

Розглянемо тепер частинку з потенціальною енергією

$$U(x) = \begin{cases} U_0, & x < -\frac{a}{2}; \\ 0, & -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}; \\ U_0, & x > \frac{a}{2}, \end{cases}$$

графік якої зображено на рис. 6.

Будемо шукати спектри хвильових функцій та енергії частинки у потенціальній ямі, тобто в області  $2 \left(-\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}\right)$  при  $E < U_0$ . У цьому разі  $U(x) = 0$  і стаціонарне рівняння Шредінгера має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_2}{dx^2} = E\Psi_2,$$

або

$$\frac{d^2\Psi_2}{dx^2} = -k^2\Psi_2, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (4.33)$$

Потенціальна енергія  $U(x)$  інваріантна щодо перетворення інверсії  $x \rightarrow -x$ , тому стани частинки поділяються

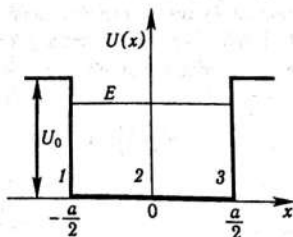


Рис. 6. Потенціальна яма скінченної глибини

на парні та непарні, у зв'язку з чим два частинних розв'язки рівняння запишемо у вигляді

$$\Psi_2^{(+)}(x) = A_1 \cos kx, \quad -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}; \quad (4.34)$$

$$\Psi_2^{(-)}(x) = A_2 \sin kx, \quad -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}. \quad (4.35)$$

Оскільки  $U_0 \neq \infty$ , частинка може проникати в області 1 і 3. В області 1 рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi_1}{dx^2} + U_0 \Psi_1 = E,$$

тобто

$$\frac{d^2 \Psi_1}{dx^2} = \alpha^2 \Psi_1, \quad \alpha^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} = \frac{2mU_0}{\hbar^2} - k^2, \quad (4.36)$$

має загальний розв'язок

$$\Psi_1(x) = B e^{\alpha x} + B_1 e^{-\alpha x}.$$

Однак з умови  $\Psi_1(-\infty) = 0$  випливає, що  $B_1 = 0$ ; тому

$$\Psi_1(x) = B e^{\alpha x}, \quad x < -\frac{a}{2}. \quad (4.37)$$

В області 3 рівняння Шредінгера за формою збігається з (4.36):

$$\frac{d^2 \Psi_3}{dx^2} = \alpha^2 \Psi_3;$$

тому

$$\Psi_3(x) = C e^{-\alpha x} + C_1 e^{\alpha x}.$$

Якщо застосувати умову  $\Psi_3(\infty) = 0$ , то дістанемо  $C_1 = 0$ ; отже,

$$\Psi_3(x) = C e^{-\alpha x}, \quad x > \frac{a}{2}. \quad (4.38)$$

Використаємо тепер неперервність хвильової функції та її похідної у точках стрибкоподібної зміни потенціальної енергії (в точках  $x = \pm \frac{a}{2}$ ). У зв'язку з інваріантністю потенціальної енергії щодо перетворення  $x \rightarrow -x$  досить використати точку  $x = \frac{a}{2}$ . Тоді відповідно до (4.13), (4.16) можна записати

$$\Psi_2\left(\frac{a}{2}\right) = \Psi_3\left(\frac{a}{2}\right); \quad \Psi_2'\left(\frac{a}{2}\right) = \Psi_3'\left(\frac{a}{2}\right). \quad (4.39)$$

Розглянемо спочатку парні стани частинки  $\Psi_2^{(+)}(x)$ . Підставивши в (4.39) розв'язки (4.34) та (4.38), запишемо систему рівнянь

$$A_1 \cos \frac{ka}{2} = C e^{-\frac{\alpha}{2}};$$

$$A_1 k \sin \frac{ka}{2} = C \alpha e^{-\frac{\alpha}{2}},$$

з якої можна дістати рівняння

$$\operatorname{tg} \frac{ka}{2} = \frac{\alpha}{k}. \quad (4.40)$$

Користуючись правилами розв'язування тригонометричних рівнянь і застосовуючи властивості обернених тригонометричних функцій, можна записати ( $k > 0$ )

$$\begin{aligned} \frac{ka}{2} &= N\pi + \operatorname{arctg} \frac{\alpha}{k} = N\pi + \left( \frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \frac{\alpha}{k} \right) = \\ &= \left( N + \frac{1}{2} \right) \pi - \operatorname{arcsin} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{k^2}}}, \quad N = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

Із (4.33) та (4.36) випливає, що  $k^2 + \alpha^2 = 2mU_0/\hbar^2$ ; тому

$$\begin{aligned} ka &= (2N + 1)\pi - 2 \operatorname{arcsin} \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}} = \\ &= n\pi - 2 \operatorname{arcsin} \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}}, \quad n = 1, 3, 5, \dots \end{aligned} \quad (4.41)$$

Рівняння (4.41) — трансцендентне. Його можна розв'язати графічним способом. Для цього слід побудувати графіки функцій

$$f(k) = ak;$$

$$\varphi_n(k) = n\pi - 2 \operatorname{arcsin} \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}}, \quad n = 1, 3, 5, \dots,$$

і знайти значення  $k = k_n$ , що відповідають точкам перетину кривих. Набір значень  $k_n$  визначає спектр енергії частинки у парних станах  $\Psi_2^{(+)}(x) = \Psi_n^{(+)}(x)$ , тобто

$$E_n^{(+)} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}, \quad n = 1, 3, 5, \dots, \quad (4.42)$$

та спектр хвильової функції

$$\Psi_n^{(+)}(x) = A_1 \cos k_n x. \quad (4.43)$$

Перейдемо тепер до непарних станів  $\Psi_2^{(-)}(x) = A_2 \sin kx$ . Підстановка функцій (4.35) і (4.38) у (4.39) приводить до системи рівнянь

$$\begin{aligned} A_2 \sin \frac{ka}{2} &= Ce^{-\frac{\alpha}{2}}; \\ A_2 k \cos \frac{ka}{2} &= -C\alpha e^{-\frac{\alpha}{2}}, \end{aligned}$$

з якої випливає рівняння

$$\operatorname{ctg} \frac{ka}{2} = -\frac{\alpha}{k}. \quad (4.44)$$

Із нього знаходимо ( $k > 0$ )

$$\begin{aligned} \frac{ka}{2} &= N\pi + \arctg \left( -\frac{\alpha}{k} \right) = N\pi + \left( \pi - \arctg \frac{\alpha}{k} \right) = \\ &= (N+1)\pi - \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}}, \quad N = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

Отже,

$$\begin{aligned} ka &= 2(N+1)\pi - 2 \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}} = \\ &= n\pi - 2 \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}}, \quad n = 2, 4, 6, \dots \end{aligned} \quad (4.45)$$

Корені цього рівняння  $k_n$  визначають спектр енергії частинки у непарних станах

$$E_n^{(-)} = \frac{k_n^2 \hbar^2}{2m}, \quad n = 2, 4, 6, \dots \quad (4.46)$$

та спектр хвильової функції

$$\Psi_n^{(-)}(x) = A_2 \sin k_n x, \quad n = 2, 4, 6, \dots \quad (4.47)$$

Із (4.41) і (4.45) та (4.42) і (4.46) випливає, що енергію частинки можна обчислювати за допомогою однієї формули

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (4.48)$$

причому значення  $k_n$  визначаються з рівняння

$$ka = n\pi - 2 \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_0}}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.49)$$

Хвильові функції мають вигляд

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} \Psi_n^{(+)}(x) = A_1 \cos k_n x, & n = 1, 3, 5, \dots; \\ \Psi_n^{(-)}(x) = A_2 \sin k_n x, & n = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (4.50)$$

Число коренів рівняння (4.49) дорівнює числу точок перетину кривих, які зображають функції  $f(k)$ ,  $\varphi_n(k)$  на рис. 7. Отже, криві перетинаються, якщо

$$\begin{aligned} & f(k_{\max}) > \varphi_n(k_{\max}), \\ \text{тобто} & ak_{\max} > n\pi - 2 \arcsin \frac{\hbar k_{\max}}{\sqrt{2mU_0}}. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Значення  $k_{\max}$  впливає з рівності

$$\frac{\hbar k_{\max}}{\sqrt{2mU_0}} = 1, \text{ тобто } k_{\max} = \frac{\sqrt{2mU_0}}{\hbar};$$

тому критерій (4.51) набирає вигляду

$$a\sqrt{2mU_0} > (n-1)\pi\hbar. \quad (4.52)$$

При  $n=1$  ця умова задовольняється завжди, тобто рівняння (4.51) має принаймні один корінь. Це означає, що існує не менше одного рівня енергії частинки у потенціальному ямі.

При  $U_0 = \infty$  рівняння (4.49) спрощується:

$$k_n = \frac{n\pi}{a};$$

тому з (4.48) дістанемо формулу

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

яка збігається з формулою (4.30). Хвильові функції (4.50) водночас набирають вигляду (4.31).

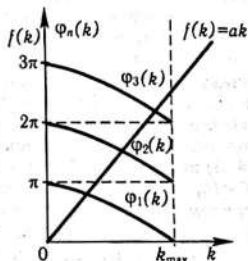


Рис. 7. Графічне розв'язання рівняння (4.49)

#### 4.4. Проходження частинки через потенціальний бар'єр

Наступна задача, пов'язана з одновимірним рухом, стосується тунельного ефекту, або проходження частинкою потенціального бар'єра, — специфічного квантово-механічного явища,

яким пояснюється багато фізичних процесів, зокрема радіоактивний альфа-розпад атомних ядер, холодна емісія електронів з металу, спонтанний поділ атомних ядер, ефект Діозефсона та ін.

*Потенціальний бар'єр* — це підвищене значення потенціальної енергії частинки в деякій ділянці простору. Схематично він зображений на рис. 8, але його форма може бути різною.

Припустимо, що частинка масою  $m$  рухається вздовж осі  $x$  (на рис. 8 — ліворуч), маючи енергію  $E < U_0$ . З погляду класичної механіки вона не може подолати бар'єр, оскільки в проміжку від  $x_1$  до  $x_2$  її потенціальна енергія  $E < U$  і порушується закон збереження енергії, кінетична енергія буде від'ємною, а імпульс частинки — уявним:

$$T = E - U < 0, p = \sqrt{2mT}. \quad (4.53)$$

У квантовій механіці ситуація зовсім інша. Кінетична енергія є функцією імпульсу, а потенціальна енергія — функцією координат, але одночасних точних значень координати та імпульсу не існує; тому не існує точного поділу повної енергії на кінетичну і потенціальну, обидві вони певною мірою невизначені. У проміжку  $x_2 - x_1$  невизначеність координати частинки  $\Delta x = x_2 - x_1$ , а невизначеність імпульсу  $\Delta p_x = \hbar/\Delta x$ . При малому  $\Delta x$  невизначеність імпульсу  $\Delta p_x$  буде значною, тому значною буде також невизначеність кінетичної енергії  $T$ , внаслідок чого нерівність (4.53) втрачає сенс. Із цього випливає, що частинка з енергією  $E < U_0$  має певну ймовірність пройти через потенціальний бар'єр, причому ймовірність проходження у разі зменшення ширини бар'єра, тобто проміжку  $\Delta x = x_2 - x_1$ , має зростати.

Обчислимо ймовірність тунельного ефекту, обмежившись спочатку потенціальним бар'єром прямокутної форми (рис. 9). Ця ймовірність при однократному падінні частинки на бар'єр називається *коефіцієнтом прозорості бар'єра*  $D$ . Він дорівнює відношенню ймовірності виявити частинку в забар'єрній області 3,

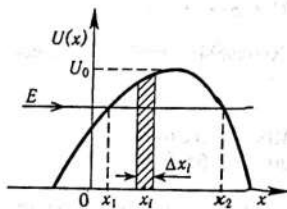


Рис. 8. Потенціальний бар'єр

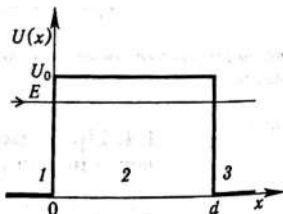


Рис. 9. Потенціальний бар'єр прямокутної форми



яка пропорційна  $|\Psi_3(x)|^2$ , до ймовірності її падіння на бар'єр, тобто до ймовірності виявити в області 1 частинку, що рухається вздовж осі  $x$ :

$$D = \frac{|\Psi_3|^2}{|\Psi_{\text{пад}}|^2}. \quad (4.54)$$

Із (4.54) випливає, що для визначення коефіцієнта прозорості  $D$  потрібно насамперед знайти хвильові функції частинки на окремих ділянках.

На ділянці 1 ( $x < 0$ )  $U(x) = 0$ , тому рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_1}{dx^2} = E\Psi_1$$

можна записати як

$$\frac{d^2\Psi_1}{dx^2} = -k^2\Psi_1, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (4.55)$$

Загальний розв'язок цього рівняння має вигляд

$$\Psi_1(x) = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx}. \quad (4.56)$$

Щоб з'ясувати зміст доданків у (4.56), запишемо повну хвильову функцію  $\Psi_1(x, t)$  з урахуванням часового множника  $\exp(-i\omega t)$ :

$$\Psi_1(x, t) = A_1 e^{i(kx - \omega t)} + A_2 e^{-i(kx + \omega t)}.$$

Перший доданок функції  $\Psi_1(x, t)$  є плоскою хвилею де Бройля, яка поширюється вздовж осі  $x$  і відповідає частинці, що падає на бар'єр. Другий доданок — хвиля де Бройля, яка поширюється проти осі  $x$ , вона описує відбиту від потенціального бар'єра частинку. Тому хвильову функцію (4.56) можна записати як

$$\Psi_1(x) = \Psi_{\text{пад}}(x) + \Psi_{\text{відб}}(x),$$

де

$$\Psi_{\text{пад}}(x) = A_1 e^{ikx}; \quad \Psi_{\text{відб}}(x) = A_2 e^{-ikx}. \quad (4.57)$$

Рівняння Шредінгера для частинки в області 2 має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_2}{dx^2} + U_0\Psi_2 = E\Psi_2,$$

або

$$\frac{d^2\Psi_2}{dx^2} = -k_2^2\Psi_2, \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - U_0)}}{\hbar}. \quad (4.58)$$

Рівняння (4.58) має загальний розв'язок

$$\Psi_2(x) = A_3 e^{ik_2 x} + A_4 e^{-ik_2 x}. \quad (4.59)$$

Перший з доданків у (4.59) відповідає частинці, що, рухаючись уздовж осі  $x$ , пододала ліву стінку потенціального бар'єра, а другий доданок — частинці, яка відбилась від правої стінки бар'єра і рухається проти осі  $x$ . Однак на ділянці 2 потенціальна енергія частинки  $E < U_0$ , тому

$$k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_0)} = i \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} = i\gamma, \quad \gamma = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}, \quad (4.60)$$

внаслідок чого

$$\Psi_2(x) = A_3 e^{-\gamma x} + A_4 e^{\gamma x}. \quad (4.61)$$

На ділянці  $x > d$  маємо  $U(x) = 0$  і рівняння Шредінгера за формою збігається з (4.55):

$$\frac{d^2 \Psi_3}{dx^2} = -k^2 \Psi_3;$$

тому

$$\Psi_3(x) = A_5 e^{ikx} + A_6 e^{-ikx}.$$

Однак в області 3 відбиття відсутнє, тому  $A_6 = 0$  і

$$\Psi_3(x) = A_5 e^{ikx}. \quad (4.62)$$

Таким чином, ми з'ясували вигляд хвильових функцій частинки в окремих областях, але константи інтегрування  $A_i$  визначаються за допомогою додаткових (граничних) умов. Такими є умови (4.13) і (4.16), тобто умови неперервності хвильової функції та її похідної в точках, де потенціальна енергія змінюється стрибком. Такими є точки  $x = 0$ ,  $x = d$ . Отже,

$$\Psi_1(0) = \Psi_2(0), \quad \Psi_1'(0) = \Psi_2'(0); \quad \Psi_2(d) = \Psi_3(d), \quad \Psi_2'(d) = \Psi_3'(d). \quad (4.63)$$

Підставивши в умови (4.63) хвильові функції (4.56), (4.61), (4.62), дістанемо систему чотирьох лінійних алгебричних рівнянь

$$\begin{cases} A_1 + A_2 = A_3 + A_4; \\ ikA_1 - ikA_2 = -\gamma A_3 + \gamma A_4; \\ A_3 e^{-\gamma d} + A_4 e^{\gamma d} = A_5 e^{ikd}; \\ -\gamma A_3 e^{-\gamma d} + \gamma A_4 e^{\gamma d} = ikA_5 e^{ikd} \end{cases} \quad (4.64)$$

з п'яťма невідомими  $A_1, \dots, A_5$ , з якої визначимо  $A_2, \dots, A_5$  через  $A_1$ . Для цього систему рівнянь (4.64) перепишемо у вигляді

$$\begin{cases} A_2 - A_3 - A_4 + 0A_5 = -A_1; \\ -ikA_2 + \gamma A_3 - \gamma A_4 + 0A_5 = -ikA_1; \\ 0A_2 + e^{-\gamma d} A_3 + e^{\gamma d} A_4 - e^{ikd} A_5 = 0; \\ 0A_2 - \gamma e^{-\gamma d} A_3 + \gamma e^{\gamma d} A_4 - ike^{ikd} A_5 = 0 \end{cases} \quad (4.65)$$

і застосуємо формули Крамера

$$A_i = \frac{d_i}{d_0}, \quad i = 2, \dots, 5, \quad (4.66)$$

де  $d_0$  — визначник, утворений з коефіцієнтів біля невідомих у лівій частині системи рівнянь (4.65);  $d_i$  — визначник, утворений з  $d_0$  заміною коефіцієнтів біля  $A_i$  відповідними вільними членами.

За допомогою (4.66) знайдемо

$$A_5 = \frac{4ik\gamma e^{-ikd} A_1}{(k^2 - \gamma^2)(e^{\gamma d} - e^{-\gamma d}) + 2ik\gamma(e^{\gamma d} + e^{-\gamma d})}. \quad (4.67)$$

Підставивши (4.67) у (4.62), а потім (4.62) та (4.57) у (4.54), дістанемо коефіцієнт прозорості

$$D = \frac{16k^2\gamma^2}{(k^2 - \gamma^2)^2(e^{\gamma d} - e^{-\gamma d})^2 + 4k^2\gamma^2(e^{\gamma d} + e^{-\gamma d})^2}. \quad (4.68)$$

Щоб спростити формулу (4.68), оцінимо експоненти при характерних значеннях параметрів  $d = 10^{-10}$  м,  $U_0 - E = 10$  еВ. Тоді  $\gamma d = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}d = 1,7$ ;  $e^{\gamma d} = 5,47 \gg e^{-\gamma d} = 0,18$  і замість (4.68) можна записати

$$D = \frac{16k^2\gamma^2}{(k^2 + \gamma^2)^2} e^{-2\gamma d} = D_0 e^{-2\gamma d}, \quad (4.69)$$

де

$$D_0 = \frac{16k^2\gamma^2}{(k^2 + \gamma^2)^2} = 16 \left(1 - \frac{E}{U_0}\right) \frac{E}{U_0}, \quad 0 < D_0 \leq 4.$$

Експоненціальний множник у (4.69), як правило, значно менший від одиниці; тому можна вважати, що  $D_0 \sim 1$  і

$$D = e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}d}. \quad (4.70)$$

Розглянемо тепер потенціальний бар'єр довільної форми, зображений на рис. 8. Його можна поділити на багато вузьких бар'єрів, які будемо вважати прямокутними. На рис. 8 показана

но один із них завширшки  $\Delta x_i$ , що відповідає координаті  $x_i$ . Коефіцієнт прозорості цього бар'єра згідно з (4.70)

$$D_i = e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m[U(x_i) - E]} \Delta x_i}$$

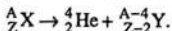
При проходженні частинкою всього бар'єра вона має пройти через кожен із таких вузьких бар'єрів, тому

$$D = \prod_i D_i = e^{-\frac{2}{\hbar} \sum_i \sqrt{2m[U(x_i) - E]} \Delta x_i}$$

Точне значення коефіцієнта прозорості  $D$  знайдемо як границю при  $\Delta x_i \rightarrow 0$ :

$$\begin{aligned} D &= \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \lim_{\Delta x_i \rightarrow 0} \sum_i \sqrt{2m[U(x_i) - E]} \Delta x_i \right\} = \\ &= \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{U(x) - E} dx \right\}. \end{aligned} \quad (4.71)$$

Пояснимо за допомогою тунельного ефекту радіоактивний  $\alpha$ -розпад атомних ядер, який відбувається за схемою



На рис. 10 зображено графік потенціальної енергії взаємодії  $\alpha$ -частинки з ядром на відстані  $r$ . Гіперболи відповідають енергії кулонівської взаємодії

$$U_{\text{кул}}(r) = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (4.72)$$

де  $2e$  — електричний заряд  $\alpha$ -частинки;  $Ze$  — заряд ядра;  $e$  — елементарний заряд. Вертикальні ділянки відповідають ядерній взаємодії. Для неї динамічний закон невідомий, але її енергія від'ємна і дуже сильно залежить від  $r$ . При  $r = R$  ( $R$  — радіус

ядра)  $|U_{\text{яд}}| \gg U_{\text{кул}}$ .

На рисунку показано також рівень енергії  $\alpha$ -частинки  $E < U_0$ . Оцінимо висоту потенціального бар'єра  $U_0$  взявши для прикладу  $\alpha$ -розпад ядра урану-238:

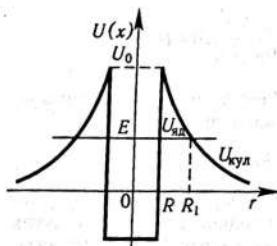
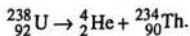


Рис. 10. Потенціальний бар'єр для  $\alpha$ -частинки в ядрі атома

Радіус ядра торію-234 визначимо за допомогою формули  $R = R_0 \sqrt[3]{A}$ , де  $A$  — масове число,  $R_0 = 1,4 \cdot 10^{-15}$  м. При  $A = 234$  знаходимо  $R = 8,6 \cdot 10^{-15}$  м, а висота потенціального бар'єра має значення ( $Z = 90$ )

$$U_0 = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \approx 30 \text{ МеВ.}$$

Якби  $\alpha$ -частинка залишала ядро урану не шляхом тунельного ефекту, її кінетична енергія була б не меншою за 30 МеВ, але дослідні дані свідчать, що при  $\alpha$ -розпаді ядер урану-238 кінетична енергія становить лише 4,2 МеВ. Отже, розпад відбувається завдяки тунельному ефекту.

Користуючись формулами (4.71) та (4.72), можна обчислити коефіцієнт прозорості для  $\alpha$ -частинки і період піврозпаду  $T$ . Результати обчислень узгоджуються з дослідними даними, зокрема з законом Гейгера—Неттола

$$\ln T = B + \frac{C}{\sqrt{E}},$$

де  $B$  і  $C$  — деякі сталі величини.

#### 4.5. Лінійний гармонічний осцилятор

У квантовій механіці задача про осцилятор належить до числа найважливіших як основа аналізу коливань систем: коливань атомів у молекулах, атомів та молекул у кристалах, коливань у плазмі і т. д.

У класичній механіці *лінійним гармонічним осцилятором* називається частинка, що здійснює одновимірні гармонічні коливання відносно положення рівноваги під дією пружної сили  $F = -kx$  ( $k$  — пружна стала), а закон руху має вигляд

$$x = a \cos(\omega t + \alpha), \quad (4.73)$$

де  $a$  — амплітуда ( $-a \leq x \leq a$ );  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$  — частота;  $\alpha$  — початкова фаза.

Кінетична, потенціальна та повна енергія класичного осцилятора виражається формулами

$$T = \frac{p^2}{2m}; \quad U = \frac{kx^2}{2} = \frac{m\omega^2 x^2}{2}; \quad E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = \frac{m\omega^2 a^2}{2}. \quad (4.74)$$

Він може припинити коливання, тоді частинка в положенні рівноваги матиме точні значення координати й імпульсу:  $x = 0$ ,  $p_x = 0$ .

Квантовий осцилятор має інші властивості. Його коливання не можуть повністю припинитися, оскільки одночасні точні значення координати та імпульсу неможливі. Крім того, у квантовій механіці координата не може явно залежати від часу; тому закон руху (4.73) незастосовний. Для детального розгляду цих та інших властивостей квантового осцилятора потрібно знайти його хвильові функції, а також енергетичний спектр.

На підставі (4.74) стаціонарне рівняння Шредінгера для лінійного гармонічного осцилятора можна записати як

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \Psi = E\Psi. \quad (4.75)$$

Це — лінійне неоднорідне диференціальне рівняння другого порядку. Для зручності його аналізу перейдемо до безрозмірної змінної

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad (4.76)$$

за правилом

$$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{d\Psi}{d\xi} \frac{d\xi}{dx} = \frac{d\Psi}{d\xi} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2\Psi}{d\xi^2}.$$

Після переходу до змінної  $\xi$  рівняння (4.75) набуває вигляду

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} - (\xi^2 - \lambda)\Psi = 0, \quad (4.77)$$

де

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (4.78)$$

Знайдемо спочатку асимптотичний розв'язок рівняння (4.77) при  $\xi^2 \gg \lambda$ . Тоді параметром  $\lambda$  можна знехтувати і записати

$$\frac{d^2\Psi_a}{d\xi^2} - \xi^2\Psi_a = 0.$$

Це рівняння задовольняється розв'язком (ураховуючи, що  $\xi^2 \gg 1$  та  $\Psi_a(\pm\infty) = 0$ )

$$\Psi_a(\xi) = e^{-\frac{1}{2}\xi^2}. \quad (4.79)$$

Асимптотичний розв'язок (4.79) дає підставу шукати точний розв'язок рівняння (4.77) у вигляді

$$\Psi(\xi) = f(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad (4.80)$$

де  $f(\xi)$  — поки що невідома функція. Підставивши (4.80) у рівняння (4.77), знайдемо рівняння для функції  $f(\xi)$ :

$$\frac{d^2 f}{d\xi^2} - 2\xi \frac{df}{d\xi} + (\lambda - 1)f = 0, \quad (4.81)$$

розв'язок якого будемо шукати у вигляді ряду

$$f(\xi) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \xi^i = a_0 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + \dots \quad (4.82)$$

Щоб знайти коефіцієнти  $a_i$ , підставимо (4.82) в рівняння (4.81). Після підстановки дістанемо

$$\sum_i i(i-1)a_i \xi^{i-2} - 2 \sum_i i a_i \xi^i + (\lambda - 1) \sum_i a_i \xi^i = 0.$$

Якщо степеневий ряд дорівнює нулю при всіх значеннях змінної, то це означає, що дорівнюють нулю коефіцієнти при всіх степенях змінної. На цій підставі знайдемо коефіцієнт біля  $\xi^k$  і прирівняємо його до нуля:

$$(k+2)(k+1)a_{k+2} - 2ka_k + (\lambda - 1)a_k = 0. \quad (4.83)$$

Із (4.83) випливає рекурентна формула для обчислення коефіцієнтів  $a_i$ :

$$a_{k+2} = \frac{2k - (\lambda - 1)}{(k+2)(k+1)} a_k. \quad (4.84)$$

Рекурентна формула (4.84) свідчить, що ряд (4.82) містить або лише парні, або лише непарні доданки:

$$f(\xi) = \begin{cases} a_0 + a_2 \xi^2 + a_4 \xi^4 + \dots; \\ a_1 \xi + a_3 \xi^3 + a_5 \xi^5 + \dots \end{cases}$$

Хвильова функція (4.80) має задовольняти умову  $\Psi(\pm\infty) = 0$ , яка потребує, щоб функція  $f(\xi)$  була поліномом, оскільки нескінченний ряд при  $\xi = \pm\infty$  може бути розбіжним. Позначимо останній, відмінний від нуля, доданок полінома через  $a_n \xi^n$ , тобто будемо вважати, що

$$f(\xi) = f_n(\xi) = \dots + a_{n-2} \xi^{n-2} + a_n \xi^n, \quad n \geq 0. \quad (4.85)$$

Поліноми  $f_n(\xi)$  позначають як  $H_n(\xi)$  і називають *поліномами Ерміта*.

Ураховуючи, що  $a_n \neq 0$ , але  $a_{n+2} = 0$ , за допомогою рекурентної формули (4.84) знайдемо співвідношення

$$a_{n+2} = \frac{2n - (\lambda - 1)}{(n+2)(n+1)} a_n = 0,$$

з якого можна визначити параметр  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Отже, енергетичний спектр квантового осцилятора має вигляд

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.86)$$

Число  $n$  як номер останнього доданка полінома Ерміта  $H_n(\xi) = f_n(\xi)$  може набувати значень  $0, 1, 2, \dots$ , але у формулі (4.86) воно називається *квантовим числом*.

Коефіцієнт  $a_n$  прирівнюють до  $2^n$ , тоді за допомогою формули (4.84) можна обчислити попередні коефіцієнти і знайти поліном Ерміта  $H_n(\xi)$  та хвильову функцію (4.80). Однак є формула, що дає змогу безпосередньо визначити поліноми Ерміта:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (4.87)$$

Неважко переконатися, що  $H_0 = 1$ ,  $H_1 = 2\xi$ ,  $H_2 = -2 + 4\xi^2$ ,  $H_3 = -12\xi + 8\xi^3, \dots$

Хвильову функцію (4.80) записують у вигляді

$$\Psi_n(\xi) = A_n H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad (4.88)$$

причому нормувальний множник  $A_n$  визначається за допомогою формули

$$A_n = (2^n n! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}}. \quad (4.89)$$

Перехід від  $\Psi_n(\xi)$  до  $\Psi_n(x)$  здійснюється так:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \Psi_n(\xi), \quad \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x. \quad (4.90)$$

Безпосередньою перевіркою можна переконатися у справедливості рекурентних співвідношень для поліномів Ерміта:

$$\xi H_n(\xi) = n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi);$$

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2n H_{n-1}(\xi),$$

з яких випливають такі корисні співвідношення:

$$\xi \Psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{n}{2}} \Psi_{n-1}(\xi) + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \Psi_{n+1}(\xi); \quad (4.91)$$

$$\frac{d\Psi_n(\xi)}{d\xi} = \sqrt{\frac{n}{2}} \Psi_{n-1}(\xi) - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \Psi_{n+1}(\xi). \quad (4.92)$$



Для прикладу обчислимо середні значення  $x^2$  осцилятора у квантовому стані  $\Psi_n$ :

$$\langle x^2 \rangle_n = \frac{\hbar}{m\omega} \langle \xi^2 \rangle_n = \Psi_n \frac{\hbar}{m\omega} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n(\xi) \xi^2 \Psi_n(\xi) d\xi.$$

Застосувавши двічі співвідношення (4.91) і врахувавши ортонормованість функцій  $\Psi_n(\xi)$ , дістанемо

$$\langle x^2 \rangle_n = \frac{\hbar}{m\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (4.93)$$

Із (4.86) та (4.93) випливає, що

$$E_n = m\omega^2 \langle x^2 \rangle_n. \quad (4.94)$$

Зауважимо, що подібне співвідношення справджується також для класичного осцилятора:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= a^2 \langle \cos^2(\omega t + \alpha) \rangle = \frac{1}{2} a^2; \\ E &= \frac{1}{2} m\omega^2 a^2 = m\omega^2 \langle x^2 \rangle. \end{aligned}$$

Обчисливши суму і різницю (4.91) та (4.92), знайдемо

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) \Psi_n = \sqrt{n} \Psi_{n-1}; \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right) \Psi_n = \sqrt{n+1} \Psi_{n+1}. \quad (4.95)$$

Якщо ввести оператори

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right); \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right), \quad (4.96)$$

то замість (4.95) запишемо

$$\hat{a} \Psi_n = \sqrt{n} \Psi_{n-1}; \quad \hat{a}^\dagger \Psi_n = \sqrt{n+1} \Psi_{n+1}. \quad (4.97)$$

Таким чином, оператор  $\hat{a}$  зменшує, а оператор  $\hat{a}^\dagger$  збільшує число  $n$  на одиницю. Проте з (4.86) випливає, що  $n$  є числом квантів енергії осцилятора, які називаються *фононами*. Тому оператор  $\hat{a}^\dagger$  називається *оператором народження фононів*, а оператор  $\hat{a}$  — *оператором їх знищення*.

Якщо ввести оператор  $\hat{p}_\xi = -i \frac{d}{d\xi}$ , пов'язаний з оператором імпульсу  $\hat{p}_x$  співвідношенням

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} = -i\hbar \frac{d\xi}{dx} \frac{d}{d\xi} = \sqrt{m\omega\hbar} \hat{p}_\xi, \quad (4.98)$$

то оператори  $\hat{a}$ ,  $\hat{a}^\dagger$  можна записати як

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi + i\hat{p}_\xi); \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi - i\hat{p}_\xi), \quad (4.99)$$

звідки

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}^+ + \hat{a}), \quad \hat{p}_\xi = \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{a}^+ - \hat{a}). \quad (4.100)$$

Оператори  $\hat{a}$ ,  $\hat{a}^+$  — некомутативні. Врахувавши (4.98) і (4.99), знайдемо

$$\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} = -i(\xi\hat{p}_\xi - \hat{p}_\xi\xi) = -\frac{i}{\hbar}(x\hat{p}_x - \hat{p}_x x) = 1. \quad (4.101)$$

Використовуючи позначення

$$\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} = [\hat{a}, \hat{a}^+],$$

переставне співвідношення (4.101) записують у вигляді

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1. \quad (4.102)$$

За допомогою операторів  $\hat{a}$ ,  $\hat{a}^+$  можна записати гамільтоніан осцилятора

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}_x^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2.$$

Скориставшись (4.76), (4.98), (4.100), (4.101), дістанемо

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right). \quad (4.103)$$

Якщо оператором (4.103) подіяти на хвильову функцію  $\Psi_n$ , то з урахуванням (4.97) знайдемо

$$\hat{H}\Psi_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\Psi_n, \quad (4.104)$$

тобто величина

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega,$$

є власним значенням оператора Гамільтона (4.103), а число  $n$  — власним значенням оператора  $\hat{a}^+\hat{a}$ , який називається *оператором числа фононів*:  $\hat{n} = \hat{a}^+\hat{a}$ ,  $\hat{n}\Psi_n = \hat{a}^+\hat{a}\Psi_n = n\Psi_n$ .

Отже, при використанні операторів  $\hat{a}$ ,  $\hat{a}^+$  немає потреби записувати явний вигляд хвильових функцій  $\Psi_n(x)$  або  $\Psi_n(\xi)$ , достатньо вказувати лише квантове число  $n$  (число фононів), тобто стан осцилятора, який позначають як  $|n\rangle$ . Тоді замість (4.97) можна записати

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle; \quad \hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \quad (4.105)$$

Числа фононів  $n$  називаються *числами заповнення* (квантових станів); тому кажуть, що  $|n\rangle$  є записом хвильової функції в зображенні чисел заповнення (детальніше про теорію зображень див. у п. 7.1).

Проаналізуємо тепер спектр енергії осцилятора, що виражається формулою (4.86):

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Він утворює систему рівнів, у якій відстань між сусідніми рівнями однакова і дорівнює  $\hbar \omega$ . Рівні енергії осцилятора не вироджені, оскільки кожному значенню  $n$  відповідає одна хвильова функція  $\Psi_n(x)$ .

Важливою особливістю енергетичного спектра осцилятора є існування *нульової енергії*  $E_0$ , або *енергії нульових коливань*. Якщо осцилятор знаходиться у стані з мінімальною енергією, тобто в основному стані ( $n = 0$ ), то його енергія відмінна від нуля:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega.$$

З погляду класичної механіки це означає, що в основному стані коливання осцилятора не припиняються; вони мають назву *нульових коливань*. Вище зазначалось, що їх існування впливає зі співвідношень невизначеностей Гейзенберга, тобто з хвильових властивостей мікрочастинок.

Існування нульових коливань підтверджується дослідами з розсіювання рентгенівських променів у кристалах. Таке розсіювання відбувається на неоднорідностях кристалічного середовища, зумовлених тепловими коливаннями атомів, тобто на флуктуаціях густини. У разі зниження температури  $T$  кристала інтенсивність коливань зменшується, тому знижується ступінь неоднорідності й відповідно зменшується інтенсивність розсіяних променів. Однак при  $T \rightarrow 0$  інтенсивність розсіяних променів прямує до деякого, відмінного від нуля, значення. Це означає, що за таких умов розсіювання відбувається на нульових коливаннях атомів.

Нульові коливання тісно пов'язані з властивостями фізичного вакууму. У квантовій теорії поля всі елементарні частинки вважаються квантами відповідних полів: фотони — квантами електромагнітного поля, електрони та позитрони — квантами електронно-позитронного поля і т. д. Вакуум розглядається як найнижчий (основний) стан усіх полів.

Для прикладу розглянемо електромагнітне поле. Його можна вважати суперпозицією (сукупністю) плоских монохроматичних електромагнітних хвиль типу  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r})$ . Формально така хвиля є лінійним гармонічним осцилятором, а електромагнітне поле еквівалентне сукупності осциляторів (з погляду квантової механіки — фотонів). Найнижчий стан електромагнітного поля характеризується відсутністю спосте-

режуваних електромагнітних хвиль (фотонів), проте залишаються нульові коливання. З погляду квантової механіки нульовим коливанням електромагнітного поля відповідають віртуальні (можливі) фотони, які постійно народжуються і зникають відповідно до співвідношення невизначеностей для енергії та часу:  $\Delta E \Delta t = \hbar$  (див. п. 11.3).

Цей висновок стосується усіх полів. Тому *фізичний вакуум* — матеріальне середовище, в якому весь час народжуються та зникають віртуальні пари всіх частинок й античастинок. У зв'язку з цим його називають «киплячим» середовищем. Якщо вакууму надати енергію  $E \geq 2\epsilon_0$ , де  $\epsilon_0$  — власна енергія деякої елементарної частинки, то з нього народиться реальна пара з частинки та античастинки.

Віртуальні частинки безпосередньо не реєструються, але вони зумовлюють деякі ефекти (наприклад, зсув рівнів енергії електрона атома гідрогену), виявлені експериментально.

## Розділ 5 ЧАСТИНКА В ЦЕНТРАЛЬНО-СИМЕТРИЧНОМУ ПОЛІ

---

### 5.1. Загальні властивості руху частинки в центральному полі

Однією з важливих задач квантової механіки є задача про атом. Нагадаємо, що проблема механіки атома була однією з проблем, розв'язання яких обумовило створення квантової механіки.

Найпростіший атом — атом гідрогену — складається з ядра та електрона, потенціальна енергія електростатичної взаємодії між якими

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5.1)$$

залежить лише від відстані між ними. Така взаємодія називається *централью-симетричною*, або *центральною*. Зауважимо, що не всяка взаємодія є центральною. Так, гравітаційна взаємодія теж належить до центральних, але, наприклад, ядерна (сильна) взаємодія — нецентральна, оскільки, крім відстані, вона залежить ще й від інших чинників.

Розглянемо спочатку загальні властивості системи двох частинок із центральною взаємодією. Таку систему зображено на рис. 11, де  $m_1$ ,  $m_2$  — маси частинок;  $\vec{r}_1$ ,  $\vec{r}_2$  — їхні радіус-вектори;  $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  — відстань між частинками; точка  $O$  — початок координат.

Оператор Гамільтона системи має вигляд

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|). \quad (5.2)$$

Оператори Лапласа  $\Delta_1$  і  $\Delta_2$  стосуються першої та другої частинок.

На основі гамільтоніана (5.2) запишемо стаціонарне рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (5.3)$$

в якому хвильова функція залежить від координат обох частинок.

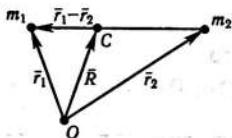


Рис. 11. Система двох частинок

Рівняння (5.3) досить складне, але його можна спростити. Введемо замість координат  $\vec{r}_1$ ,  $\vec{r}_2$  нові координати: відносну координату  $\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}$  і координату центра мас

$\vec{R} = (m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2) / (m_1 + m_2)$ . Перехід до координат  $\vec{r}$ ,  $\vec{R}$  здійснюється так:

$$\begin{aligned} \Delta_1 \Psi &= \nabla_1 \nabla_1 \Psi = \nabla_1 \left\{ (\nabla \Psi) \frac{d\vec{r}}{d\vec{r}_1} + (\nabla_R \Psi) \frac{d\vec{R}}{d\vec{r}_1} \right\} = \\ &= \nabla_1 \left\{ \nabla \Psi + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \nabla_R \Psi \right\} = (\nabla \nabla \Psi) \frac{d\vec{r}}{d\vec{r}_1} + (\nabla_R \nabla \Psi) \frac{d\vec{R}}{d\vec{r}_1} + \\ &+ \frac{m_1}{m_1 + m_2} (\nabla \nabla_R \Psi) \frac{d\vec{r}}{d\vec{r}_1} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} (\nabla_R \nabla_R \Psi) \frac{d\vec{R}}{d\vec{r}_1} = \\ &= \Delta \Psi + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \nabla \nabla_R \Psi + \frac{m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} \Delta_R \Psi. \end{aligned} \quad (5.4)$$

У (5.4) використано позначення  $\nabla = \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$ ,  $\nabla_R = \frac{\partial}{\partial \vec{R}}$ ,  $\Delta = \nabla^2$ ,  $\Delta_R = \nabla_R^2$ .

Аналогічно знайдемо

$$\Delta_2 \Psi = \Delta \Psi - \frac{2m_2}{m_1 + m_2} \nabla \nabla_R \Psi + \frac{m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} \Delta_R \Psi. \quad (5.5)$$

Після підстановки (5.4) і (5.5) у (5.3) та елементарних перетворень дістанемо рівняння

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi(\vec{r}, \vec{R}) - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R \Psi(\vec{r}, \vec{R}) + U(r) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (5.6)$$

де

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}; \quad M = m_1 + m_2.$$

Величина  $\mu$  має розмірність маси і називається *зведеною масою*.

Розв'язок рівняння (5.6) шукатимемо у вигляді добутку

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\vec{r}) \Psi(\vec{R}). \quad (5.7)$$

Підставивши (5.7) у (5.6) і поділивши одержане рівняння на (5.7), знайдемо

$$\frac{1}{\Psi(\bar{r})} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi(\bar{r}) + U(r) \Psi(\bar{r}) \right\} + \frac{1}{\Psi(\bar{R})} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R \Psi(\bar{R}) \right\} = E.$$

У цьому рівнянні сума двох функцій різних змінних дорівнює сталій величині  $E$ . Це означає, що кожна з функцій дорівнює константі, сума яких збігається з  $E$ . Якщо константи позначити як  $E_r$  та  $E_R$  ( $E_r + E_R = E$ ), то дістанемо два рівняння:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi(\bar{r}) + U(r) \Psi(\bar{r}) = E_r \Psi(\bar{r}); \quad (5.8)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R \Psi(\bar{R}) = E_R \Psi(\bar{R}). \quad (5.9)$$

Рівняння (5.9) задовольняється розв'язком

$$\Psi(\bar{R}) = A e^{i\bar{p}\bar{R}}, \quad \frac{p^2}{2M} = E_R.$$

Цей розв'язок є координатною частиною плоскої монохроматичної хвилі де Бройля

$$\Psi(\bar{R}, t) = A e^{i(\bar{p}\bar{R} - E_R t)},$$

що описує рух за інерцією центра мас системи.

Рівняння (5.8) стосується відносного руху частинок, проте формально воно описує рух уявної частинки зі зведеною масою  $\mu$  в центральному полі.

Рух центра мас нас не цікавить, тому перейдемо до системи відліку центра інерції. Для цього на рис. 11 початок координат  $O$  перенесемо в центр мас  $C$ ; тоді  $\bar{R} = 0$ , тобто будемо вважати, що центр мас нерухомий. У цьому разі рівняння Шредінгера (5.6) перетворюється на одне рівняння (5.8), яке перепишемо ще раз, опустивши індекс  $r$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi(\bar{r}) + U(r) \Psi(\bar{r}) = E \Psi(\bar{r}). \quad (5.10)$$

Розв'язавши це рівняння, знайдемо хвильову функцію, що описує відносний рух частинок та енергетичний спектр системи.

У деяких випадках маса однієї частинки значно перевищує масу іншої, тобто  $m_1 \gg m_2 = m$  (це стосується, зокрема, ядра атома й електрона); тоді

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_2}{1 + \frac{m_2}{m_1}} = \frac{m}{1 + \frac{m}{m_1}} \approx m$$

і в рівнянні Шредінгера (5.10) зведену масу  $\mu$  можна замінити масою легкої частинки. У цьому наближенні масивна частинка вважається нерухомою, з нею збігається центр мас, а легка частинка рухається в її полі.

Рівнянню Шредінгера (5.10) відповідає гамільтоніан

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + U(r). \quad (5.11)$$

Оскільки поле  $U(r)$  має центральну симетрію, доцільно користуватися сферичною системою координат. Тоді відповідно до (2.42), (2.43) гамільтоніан (5.11) можна записати як

$$\hat{H} = \hat{T}_r + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 + U(r), \quad \hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \quad (5.12)$$

причому згідно з (2.40), (2.41)

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}; \quad (5.13)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (5.14)$$

Неважко переконатися, що оператори  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$  комутують, тобто

$$\hat{H}\hat{L}^2 = \hat{L}^2\hat{H}; \quad \hat{H}\hat{L}_z = \hat{L}_z\hat{H}; \quad \hat{L}_z\hat{L}^2 = \hat{L}^2\hat{L}_z.$$

Це означає, що ці три оператори мають спільну систему власних функцій (див. п. 2.5). Такими функціями є власні функції оператора  $\hat{H}$ , тобто хвильові функції. Крім того, з комутації операторів  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$  випливає (див. п. 2.5, 3.6), що власні значення цих операторів ( $E$ ,  $L^2$ ,  $L_z$ ) одночасно мають точні значення (сумісно вимірювані) і є інтегралами руху, тобто в системі двох частинок із центральною взаємодією зберігаються енергія  $E$ , квадрат моменту імпульсу  $L^2$  та проекція моменту імпульсу  $L_z$ .

Власні значення  $L_z$  і власні функції  $U_m(\varphi)$  оператора  $\hat{L}_z$  знайдено в п. 2.4 ( $m$  — магнітне квантове число):

$$L_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; \quad (5.15)$$

$$U_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}. \quad (5.16)$$

Рівняння на власні значення та власні функції оператора  $\hat{L}^2$  має вигляд

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi), \quad (5.17)$$



причому оператор  $\hat{L}^2$  виражається формулою (5.13). Розв'язок рівняння (5.17) досить громіздкий, тому він наводиться в дод. III. З нього випливає, що

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, l = 0, 1, 2, \dots \quad (5.18)$$

Число  $l$  називається *орбітальним квантовим числом*. При заданому  $l$  магнітне квантове число  $m$  може набувати значень  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ , усього  $2l+1$  значень.

Власні функції  $Y(\theta, \varphi)$  називаються *кульовими функціями*, які записують так:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = A_l^{|m|} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad (5.19)$$

де

$$A_l^{|m|} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}}; \quad (5.20)$$

$$P_l^{|m|}(\cos\theta) = (1-\cos^2\theta)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d(\cos\theta)^{|m|}} P_l(\cos\theta), \quad (5.21)$$

$$P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d(\cos\theta)^l} (\cos^2\theta - 1)^l. \quad (5.22)$$

Функції  $P_l(\cos\theta)$  є поліномами і називаються *поліномами Лежандра*, а поліноми  $P_l^{|m|}(\cos\theta)$  — *приспінними поліномами Лежандра*.

Для прикладу наведемо вигляд найпростіших кульових функцій:

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \quad (5.19a)$$

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta; \quad (5.19b)$$

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}. \quad (5.19b)$$

Вектор моменту імпульсу  $\vec{L}$  частинки в центральному полі має певне значення модуля  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots$  та проекції  $L_z = m\hbar$ ,  $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ . Це означає, що вектор  $\vec{L}$  може мати лише певні дискретні орієнтації відносно

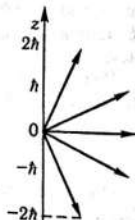


Рис. 12. Просторове квантування

осі  $z$ . Таке явище називається *просторовим квантуванням*. Для випадку  $l = 2$ ,  $L = \sqrt{6}\hbar$ ,  $L_z = 0, \pm\hbar, \pm 2\hbar$  просторове квантування зображено на рис. 12.

Мають точні значення і зберігаються модуль вектора  $\vec{L}$  та його проекція  $L_z$ , але вектор  $\vec{L}$  не зберігається, тобто не зберігається його орієнтація у просторі (зберігається лише кут між вектором  $\vec{L}$  і віссю  $z$ ). З погляду класичної механіки це можна пояснити прецесією вектора  $\vec{L}$  навколо осі  $z$ .

## 5.2. Радіальне рівняння Шредінгера

Повернемося до рівняння Шредінгера (5.10) для частинки в центральному полі. Враховуючи (5.12), запишемо його у вигляді

$$\hat{T}_r \Psi(\vec{r}) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 \Psi(\vec{r}) + U(r) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}), \quad (5.23)$$

що дає змогу відокремити змінні. Для цього хвильову функцію  $\Psi(\vec{r})$  запишемо як добуток радіальної функції  $R(r)$  та кулової функції  $Y(\theta, \varphi)$ :

$$\Psi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi). \quad (5.24)$$

При підстановці (5.24) в рівняння (5.23) слід урахувати, що оператор  $\hat{T}_r$  діє лише на функцію  $R(r)$ , а оператор  $\hat{L}^2$  — на функцію  $Y(\theta, \varphi)$ , причому згідно з (5.17), (5.18)  $\hat{L}^2 Y = l(l+1)\hbar^2 Y$ . Поділивши після цього рівняння на добуток  $RY$ , дістанемо

$$\hat{T}_r R(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R(r) + U(r)R(r) = ER(r). \quad (5.25)$$

Рівняння (5.25) називається *радіальним рівнянням Шредінгера*. Якщо потенціальну енергію  $U(r)$  задати в явному вигляді, то воно стане конкретним диференціальним рівнянням, розв'язавши яке знайдемо радіальну функцію  $R(r)$  і спектр енергії  $E$ . Підставивши потім знайдену функцію  $R(r)$  у (5.24), дістанемо хвильову функцію  $\Psi(\vec{r})$ .

Розглянемо можливий характер енергетичного спектра частинки в центральному полі. Функцію  $R(r)$  запишемо у вигляді

$$R(r) = \frac{V(r)}{r}. \quad (5.26)$$

Після підстановки (5.26) у (5.25) знайдемо рівняння для функції  $V(r)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2V}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} V + U(r)V = EV. \quad (5.27)$$

Надалі будемо вважати, що

$$U(r) = \frac{A}{r^\alpha}, \quad \alpha < 2. \quad (5.28)$$

Зокрема, для електрона в атомі гідрогену  $\alpha = 1$ .

За великих значень  $r$  у лівій частині рівняння (5.27) другим та третім доданками можна знехтувати, і тоді

$$\frac{d^2V}{dr^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} V. \quad (5.29)$$

Розв'язки цього рівняння залежать від знака енергії  $E$ :

$$V(r) = A_1 e^{ikr} + A_2 e^{-ikr}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad E > 0; \quad (5.30)$$

$$V(r) = A_1 e^{-\beta r} + A_2 e^{\beta r}, \quad \beta = \frac{\sqrt{(-2mE)}}{\hbar}, \quad E < 0. \quad (5.31)$$

Відповідні радіальні функції мають вигляд

$$R(r) = \frac{A_1}{r} e^{ikr} + \frac{A_2}{r} e^{-ikr}, \quad E > 0; \quad (5.32)$$

$$R(r) = \frac{A_1}{r} e^{-\beta r} + \frac{A_2}{r} e^{\beta r}, \quad E < 0. \quad (5.33)$$

Розв'язок (5.32) є лінійною суперпозицією двох частинних розв'язків, які відповідають збіжним та розбіжним хвилям, що описують частинки, які рухаються з нескінченності до центра поля і від центра поля на нескінченність. З погляду класичної механіки такі частинки рухаються по аперіодичних орбітах (гіперболічних або параболічних).

У розв'язку (5.33)  $A_2 = 0$  інакше  $R(\infty) = \infty$ ; тому

$$R(r) = \frac{A_1}{r} e^{-\beta r}, \quad E < 0. \quad (5.34)$$

Імовірність виявити частинку, якій відповідає радіальна функція (5.34) на відстані  $(r, r + dr)$  від центра поля незалежно від напрямку становить

$$\begin{aligned} dw(r) &= \int_{(\Omega)} |\Psi|^2 dV = \int_{(\Omega)} |R(r)Y(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega = \\ &= |R(r)|^2 r^2 dr \int_{(\Omega)} |Y(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = |A_1|^2 e^{-2\beta r} dr. \end{aligned}$$

Знак ( $\Omega$ ) біля інтегралів означає інтегрування за кутами  $\theta$  і  $\varphi$ . Використано також умову нормування кульової функції  $Y(\theta, \varphi)$ .

При  $r \rightarrow \infty$  імовірність  $dw(r)$  швидко прямує до нуля; тому розв'язок (5.34) описує частинку, що знаходиться біля центра поля, а з погляду класичної механіки рухається по періодичній орбіті.

За малих значень  $r$  у рівнянні (5.27) слід зберегти перші два доданки:

$$\frac{d^2V}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}V = 0. \quad (5.35)$$

Розв'язок цього рівняння будемо шукати у вигляді

$$V(r) = r^\gamma. \quad (5.36)$$

Підстановка (5.36) у (5.35) приводить до квадратного рівняння для  $\gamma$ :

$$\gamma(\gamma-1) - l(l+1) = 0.$$

Коренями цього рівняння є  $\gamma_1 = l+1$ ,  $\gamma_2 = -l$ ; тому два частинних розв'язки рівняння (5.35) мають вигляд  $V_1 = r^{l+1}$ ,  $V_2 = r^{-l}$ , а радіальна функція

$$R(r) = B_1 \frac{V_1}{r} + B_2 \frac{V_2}{r} = B_1 r^l + B_2 r^{-l-1}. \quad (5.37)$$

Умова скінченності функції  $R(r)$  при  $r \rightarrow 0$  потребує, щоб  $B_2 = 0$ , тобто слід залишити один частинний розв'язок

$$R(r) = B_1 r^l \quad (5.38)$$

з однією сталою інтегрування  $B_1$ . Однак тоді в разі збільшення  $r$  указаний розв'язок має перейти в частинний розв'язок (з однією сталою інтегрування), який відповідає або (5.32) (при  $E > 0$ ), або (5.33) (при  $E < 0$ ). Це означає, що  $A_1$  та  $A_2$  мають бути взаємозалежними. Цю взаємозалежність записують у вигляді

$$\frac{A_2}{A_1} = f(E). \quad (5.39)$$

При  $E < 0$  маємо  $A_2 = 0$ , тому

$$f(E) = 0. \quad (5.40)$$

Корені цього рівняння  $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$  утворюють дискретний спектр, тому при  $E < 0$  спектр енергій частинки в централь-ному полі дискретний.

При  $E > 0$  коефіцієнти  $A_1$  й  $A_2$  можуть мати довільні значення. Отже, функція  $f(E)$  теж може мати довільні значення. З цього випливає, що при  $E > 0$  спектр енергії частинки — неперервний.

### 5.3. Електрон у полі ядра. Хвильові функції та спектр енергії

Перейдемо до розгляду конкретної системи двох частинок, що складається з атомного ядра з електричним зарядом  $Ze$  та одного електрона з зарядом  $-e$ . Така система відповідає атому гідрогену (при  $Z=1$ ), а також іонам  $\text{He}^+$  ( $Z=2$ ),  $\text{Li}^{2+}$  ( $Z=3$ ),  $\text{Be}^{3+}$  ( $Z=4$ ) і т. д. Потенціальна енергія взаємодії електрона з ядром у цьому разі має вигляд

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (5.41)$$

Вона є центрально-симетричною, тому скористаємося висновками, сформульованими вище.

Хвильову функцію  $\Psi(\vec{r})$  будемо шукати у вигляді

$$\Psi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi), \quad (5.42)$$

радіальну функцію  $R(r)$  — у вигляді

$$R(r) = \frac{V(r)}{r}, \quad (5.43)$$

а функцію  $V(r)$  та енергію  $E$  визначимо з рівняння (5.27), в якому зведену масу  $\mu$  замінимо масою електрона  $m_0$ , функцію  $U(r)$  — функцією (5.41):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2V}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_0 r^2} V - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} V = EV. \quad (5.44)$$

Перейдемо в (5.44) до безрозмірної змінної  $\rho$  ( $r_1$  — радіус першої борівської орбіти):

$$\rho = \frac{r}{r_1}, \quad r_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2}. \quad (5.45)$$

Перехід здійснюється так:

$$\frac{dV}{dr} = \frac{dV}{d\rho} \frac{d\rho}{dr} = \frac{1}{r_1} \frac{dV}{d\rho}; \quad \frac{d^2V}{dr^2} = \frac{1}{r_1^2} \frac{d^2V}{d\rho^2}.$$

Після переходу дістанемо рівняння

$$\frac{d^2V}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} V + \frac{2Z}{\rho} V = \alpha^2 V, \quad (5.46)$$

де

$$\alpha^2 = -\frac{32\pi^2 \epsilon_0^2 h^2}{m_0 Z^2 e^4} E. \quad (5.47)$$

При  $\rho \rightarrow \infty$  рівняння (5.46) перейде в рівняння

$$\frac{d^2 V}{d\rho^2} = \alpha^2 V, \quad (5.48)$$

що має два частинних розв'язки  $V_{1,2} = e^{\pm\alpha\rho}$ . Їм відповідає радіальна функція

$$R(\rho) = \frac{A_1}{r} e^{-\alpha\rho} + \frac{A_2}{r} e^{\alpha\rho}.$$

З умови скінченності радіальної функції випливає значення  $A_2 = 0$ , тому асимптотичний розв'язок (при  $\rho \rightarrow \infty$ ) рівняння (5.46) слід записати як

$$V_a(\rho) = A_1 e^{-\alpha\rho}.$$

На цій підставі точний розв'язок рівняння (5.46) будемо шукати у вигляді

$$V(\rho) = e^{-\alpha\rho} f(\rho). \quad (5.49)$$

Після підстановки (5.49) у (5.46) знайдемо рівняння для функції  $f(\rho)$ :

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} - 2\alpha \frac{df}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} f + \frac{2Z}{\rho} f = 0. \quad (5.50)$$

При  $\rho \rightarrow 0$  у (5.50) головними стають перший і третій доданки:

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} f = 0.$$

Легко переконатися, що при  $\rho \rightarrow 0$  це рівняння має скінченний розв'язок

$$f = \rho^{l+1},$$

у зв'язку з чим точний розв'язок рівняння (5.50) запишемо у вигляді

$$f = \rho^{l+1} \sum_{i=0}^{\infty} a_i \rho^i = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \rho^{i+l+1}. \quad (5.51)$$

Щоб знайти коефіцієнти  $a_i$ , підставимо (5.51) у (5.50):

$$\sum_i (i+l+1)(i+l) a_i \rho^{i+l-1} - 2\alpha \sum_i (i+l+1) a_i \rho^{i+l} - \\ - l(l+1) \sum_i a_i \rho^{i+l-1} + 2Z \sum_i a_i \rho^{i+l} = 0.$$

Подібного вигляду рівняння ми розглядали в задачі про лінійний гармонічний осцилятор, тому використаємо застосований там метод. Коефіцієнти біля всіх степенів  $\rho$  мають дорівнювати нулю. На цій підставі знайдемо коефіцієнт біля  $\rho^{k+l}$  і прирівняємо його до нуля:

$$(k+l+2)(k+l+1)a_{k+1} - 2\alpha(k+l+1)a_k - l(l+1)a_{k+1} + 2Za_k = 0.$$

З одержаного співвідношення випливає рекурентна формула

$$a_{k+1} = \frac{2\alpha(k+l+1) - 2Z}{(k+l+2)(k+l+1) - l(l+1)} a_k. \quad (5.52)$$

Скінченність хвильової функції потребує, щоб ряд (5.51) обривався на деякому доданку з номером  $n_r$ , тобто щоб функція  $f(\rho)$  була поліномом степеня  $n_r + l + 1$  (число  $n_r$  називають *радіальним квантовим числом*):

$$f(\rho) = \sum_{i=0}^{n_r} a_i \rho^{i+l+1} = a_0 \rho^{l+1} + a_1 \rho^{l+2} + \dots + a_{n_r} \rho^{n_r+l+1}. \quad (5.53)$$

Це означає, що  $a_{n_r} \neq 0$ , але  $a_{n_r+1} = 0$ ; тому

$$a_{n_r+1} = \frac{2\alpha(n_r+l+1) - 2Z}{(n_r+l+2)(n_r+l+1) - l(l+1)} a_{n_r} = 0. \quad (5.54)$$

Із (5.54) знаходимо

$$n_r + l + 1 = \frac{Z}{\alpha}. \quad (5.55)$$

Ураховуючи те, що  $n_r$  та  $l$  можуть набувати значень  $0, 1, 2, \dots$ , робимо висновок, що сума  $n_r + l + 1$  може мати значення  $1, 2, 3, \dots$ . Введемо позначення

$$n = n_r + l + 1; \quad (5.56)$$

тоді  $n = \frac{Z}{\alpha}$ ,  $\alpha = \frac{Z}{n}$  і на підставі (5.47) знайдемо енергію електрона

$$E_n = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.57)$$

Число  $n$  називається *головним квантовим числом*.

Із (5.56) випливає, що при заданому  $n$  максимальне значення  $l_{\max} = n - n_{r\min} - 1 = n - 1$ , тобто орбітальне квантове число може мати значення

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1.$$

Вибір квантових чисел  $n, l$  визначає радіальне квантове число  $n_r = n - l - 1$ , а отже, і поліном (5.53), який будемо тепер по-

значати  $f_{nl}(\rho)$ . За допомогою рекурентної формули (5.54) всі коефіцієнти полінома  $f_{nl}(\rho)$  можна визначити через коефіцієнт  $a_0$ . Після цього визначається функція (5.49)  $V_{nl}(\rho) = f_{nl}(\rho) \times \exp(-\alpha\rho)$  та радіальна функція  $R_{nl}(r) = \frac{1}{r} V_{nl}(r)$ , яку нормують на одиницю:

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1, \quad (5.58)$$

внаслідок чого усувається невизначеність коефіцієнта  $a_0$ .

Існує зручніший спосіб визначення радіальних функцій  $R_{nl}(r)$ . Він ґрунтується на таких формулах:

$$R_{nl}(\xi) = A_{nl} e^{-\frac{1}{2}\xi} \xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi), \quad \xi = \frac{2Z}{nr_1} r; \quad (5.59)$$

$$L_k^s(\xi) = \frac{d^s}{d\xi^s} L_k(\xi); \quad (5.60)$$

$$L_k(\xi) = e^{\xi} \frac{d^k}{d\xi^k} (e^{-\xi} \xi^k). \quad (5.61)$$

Множник  $A_{nl}$  у (5.59) визначається з умови нормування (5.58), а функції (5.61) називаються *поліномами Лагерра*.

Хвильова функція електрона відповідно до (5.24), (5.19) має структуру

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) A_l^{|m|} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad (5.62)$$

в якій множники виражаються формулами (5.20)—(5.22), (5.59)—(5.61). Для прикладу і наступного застосування наведемо явний вигляд хвильових функцій кількох нижчих станів:

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{r_1} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z}{r_1} r}; \quad (5.63)$$

$$\Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{r_1} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 2 - \frac{Z}{r_1} r \right) e^{-\frac{Z}{2r_1} r}; \quad (5.64)$$

$$\Psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{r_1} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Z}{2r_1} r} \cos\theta; \quad (5.65)$$

$$\Psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{r_1} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Z}{2r_1} r} \sin\theta e^{\pm i\varphi}. \quad (5.66)$$



## 5.4. Атом гідрогену. Аналіз результатів

Для атома гідрогену  $Z=1$ , тому на підставі (5.57) енергія електрона в електрон-вольтах (а також атома, оскільки ядро вважається нерухомим)

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{13,55}{n^2}. \quad (5.67)$$

Відповідні рівні енергії атома гідрогену зображено на рис. 13. Заштрихована область — неперервний спектр кінетичної енергії вільного електрона, що утворюється внаслідок іонізації атома. Енергія іонізації  $A_i = -E_1 = 13,55$  еВ.

Хвильові функції електрона (атома) обчислюються за формулою (5.62) при  $Z=1$ . Вони повністю визначаються квантовими числами  $n, l, m$ ; тому ця трійка квантових чисел (або відповідно величин  $E_n, L^2, L_z$ ) утворює повний набір фізичних величин (див. п. 1.2).

Енергія  $E_n$  залежить лише від головного квантового числа  $n$ , а хвильові функції — від квантових чисел  $n, l, m$ ; тому певному значенню енергії  $E_n$  (власному значенню оператора Гамільтона  $\hat{H}$ ) відповідає кілька хвильових функцій (власних функцій оператора  $\hat{H}$ ). Це явище називається *виродженням власних значень оператора* (див. п. 2.3), у цьому разі — рівнів енергії.

При заданому  $n$  квантове число  $l$  набуває значень від 0 до  $n-1$ , а при заданому  $l$  магнітне квантове число  $m$  має  $2l+1$  значень. Отже, кратність виродження рівня енергії  $E_n$  становить

$$f = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (5.68)$$

Хвильова функція визначає ймовірність місцезнаходження частинки: ймовірність виявити частинку в об'ємі  $dV$ , взятому в точці з координатою  $\vec{r}$ , становить

$$dw(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2 dV.$$

Для електрона атома гідрогену, враховуючи (5.62), дістаємо

$$\begin{aligned} dw_{nlm}(r, \theta, \varphi) &= \\ &= |R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega = \\ &= R_{nl}^2(r)r^2 dr |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \end{aligned}$$

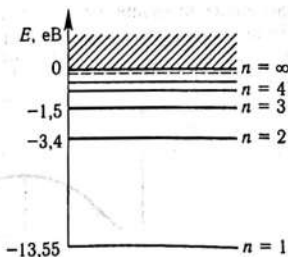


Рис. 13. Рівні енергії атома гідрогену

Функція

$$w_{nl}(r) = R_{nl}^2(r)r^2 \quad (5.69)$$

визначає *радіальний розподіл імовірності*. Вона є *лінійною густиною імовірності*, тобто дорівнює імовірності виявити електрон на відстані  $r$  від ядра на одиничному інтервалі довжини.

Функція

$$w_{lm}(\theta) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \quad (5.70)$$

є *кутовою густиною імовірності*, що описує кутовий розподіл імовірності й дорівнює імовірності виявити електрон у напрямі, який утворює кут  $\theta$  з віссю  $z$  усередині одиничного тілесного кута.

Траєкторія електрона в атомі відсутня (див. розд. 1); тому його рух моделюють за допомогою електронної хмарки, густина якої дорівнює густині ймовірності  $dw_{nlm}/dV$ . Форма електронної хмарки (форма атома) визначається функціями (5.69), (5.70).

Якщо атом знаходиться в основному стані ( $n=1, l=m=0$ ), то відповідно до (5.19а)

$$w_{00}(\theta) = |Y_{00}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{1}{4\pi} = \text{const.}$$

Це означає, що в основному стані електронна хмарка — сферично-симетрична: ймовірність виявити електрон однакова в усіх напрямках. Радіальний розподіл імовірності у цьому разі має вигляд

$$w_{10}(r) = R_{10}^2(r)r^2 = \frac{4}{r_1^3} e^{-\frac{2r}{r_1}} r^2, \quad (5.71)$$

графік якого зображено на рис. 14.

Дослідивши функцію (5.71) на максимум, знайдемо, що максимальне значення функції  $w_{10}(r)$  відповідає відстані  $r = r_1$ . Таким чином, радіус першої борівської орбіти у квантовій механіці має зміст найімовірнішої відстані електрона від ядра в основному стані.

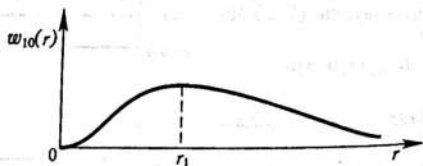


Рис. 14. Графік функції  $w_{10}(r)$

Подібним способом можна довести, що при  $n = 2$  найімовірніша відстань дорівнює  $4r_1$ , при  $n = 3$  вона становить  $9r_1$  і т. д.

Із (5.19а)—(5.19в) або з (5.64)—(5.66) випливає, що стан  $\Psi_{200}$  теж сферично-симетричний, але стани  $\Psi_{210}$ ,  $\Psi_{21\pm 1}$  не сферично-симетричні:

$$w_{10}(\theta) = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta; \quad w_{1\pm 1}(\theta) = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta.$$

У стані  $\Psi_{210}$  електрон найімовірніше виявити вздовж осі  $z$ , а в станах  $\Psi_{21\pm 1}$  — у напрямі, перпендикулярному до осі  $z$ .

Зауважимо, що в атомі немає виділеного напрямку, тобто виділеної осі  $z$ . Він з'являється, якщо атом знаходиться у зовнішньому полі (наприклад, магнітному); тоді вісь  $z$  вибирається вздовж поля. Тому за відсутності поля вісь  $z$  не виділяється, а отже, кутовий розподіл імовірності невизначений, визначеним залишається лише радіальний розподіл.

Із наведених вище міркувань випливає, що терміном «рух» електрона в атомі слід користуватися обережно, не вкладаючи в нього класичний зміст. Більш коректним у квантовій механіці є термін «квантовий стан».

Для квантових станів електрона в атомі існують спеціальні (спектроскопічні) позначення у вигляді  $nl$ , причому замість  $n$  указується відповідне число, а замість  $l$  — літери  $s (l=0)$ ,  $p (l=1)$ ,  $d (l=2)$ ,  $f (l=3)$ ,  $g (l=4)$ ,  $h (l=5)$ , .... Наприклад, стан  $1s$  означає, що  $n=1$ ,  $l=0$ , стан  $2p$ , — що  $n=2$ ,  $l=1$ , і т. д. Згідно з попередніми зауваженнями стани  $nl (2l+1)$  — кратно вироджені за магнітним квантовим числом  $m$ .

## 5.5. Струми в атомі. Магнітний момент атома

Залежно від квантового стану електрона в атомі гідрогену можливий електричний струм.

Вектор густини електричного струму у квантовій механіці виражається формулою (3.24), тобто

$$\vec{j} = \frac{ie\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi),$$

де  $e$  — електричний заряд частинки. Для електрона  $e < 0$ ,  $m = m_0$ ,  $\Psi = \Psi_{nlm}$ ; тому

$$\vec{j} = -\frac{ie\hbar}{2m_0} (\Psi_{nlm} \nabla \Psi_{nlm}^* - \Psi_{nlm}^* \nabla \Psi_{nlm}). \quad (5.72)$$

Із (5.72) випливає, що  $\vec{j} = 0$ , коли хвильова функція є дійсною.

Хвильові функції електрона атома гідрогену мають вигляд (5.62), тобто

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r) A_l^{|m|} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (5.73)$$

причому  $R_{nl}(r)$ ,  $P_l^{|m|}(\cos \theta)$  — дійсні функції. Отже,  $\vec{j} = 0$ , якщо електрон знаходиться у квантових станах з  $m = 0$ .

У сферичній системі координат у кожній точці є три взаємно ортогональних одиничних базисних вектори: вектор  $\vec{e}_r$ , спрямований вздовж радіуса-вектора  $\vec{r}$ ; вектор  $\vec{e}_\theta$ , дотичний до меридіана, і вектор  $\vec{e}_\varphi$ , дотичний до паралелі (див. дод. IV). Спроекуємо на ці базисні вектори густину електричного струму  $\vec{j}$ , тобто знайдемо густини струму вздовж радіуса-вектора, вздовж меридіана та вздовж паралелі, враховуючи, що проєкції оператора  $\nabla$  на вектори  $\vec{e}_r$ ,  $\vec{e}_\theta$ ,  $\vec{e}_\varphi$  мають такий вигляд (див. дод. IV):

$$\nabla_r = \frac{\partial}{\partial r}; \quad \nabla_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}; \quad \nabla_\varphi = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (5.74)$$

Із (5.72) і (5.74) дістанемо

$$\vec{j}_r = -\frac{ie\hbar}{2m_0} \left( \Psi_{nlm} \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{nlm}^* - \Psi_{nlm}^* \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{nlm} \right); \quad (5.75)$$

$$\vec{j}_\theta = -\frac{ie\hbar}{2m_0 r} \left( \Psi_{nlm} \frac{\partial}{\partial \theta} \Psi_{nlm}^* - \Psi_{nlm}^* \frac{\partial}{\partial \theta} \Psi_{nlm} \right); \quad (5.76)$$

$$\vec{j}_\varphi = -\frac{ie\hbar}{2m_0 r \sin \theta} \left( \Psi_{nlm} \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi_{nlm}^* - \Psi_{nlm}^* \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi_{nlm} \right). \quad (5.77)$$

При підстановці (5.73) у (5.75) дійсна функція  $R_{nl}(r)$  диференціюється по  $r$ , а у (5.76) дійсна функція  $P_l^{|m|}(\cos \theta)$  — по  $\theta$ ; тому легко зрозуміти, що  $j_r = j_\theta = 0$ .

У (5.77) по  $\varphi$  диференціюється експонента  $e^{im\varphi}$ , внаслідок чого дістанемо

$$j_\varphi = -\frac{em\hbar}{m_0 r \sin \theta} |\Psi_{nlm}|^2. \quad (5.78)$$

Таким чином, при  $m \neq 0$  в атомі існують колові струми вздовж паралелей. Нагадаємо, що цей висновок правильний за наявності виділеної осі  $z$ , інакше напрям струмів невизначений.

Знайдемо тепер магнітний момент атома. Для цього виділимо вздовж паралелі трубку струму у вигляді тора з поперечним перерізом  $d\sigma$  (рис. 15). Сила струму в торі  $dI = j_\varphi d\sigma$ .

Рис. 15. Коловий струм в атомі гідрогену

Магнітний момент колового струму визначається добутком сили струму на площу контуру; тому магнітний момент, обумовлений струмом  $dI$ , спрямований вздовж осі  $Z$  і становить

$$dP_{mz} = SdI = \pi R^2 dI = \\ = \pi r^2 \sin^2 \theta j_{\varphi} d\sigma.$$

Переписавши цей вираз у вигляді

$$dP_{mz} = \frac{1}{2} r \sin \theta j_{\varphi} (2\pi r \sin \theta d\sigma) = \frac{1}{2} r \sin \theta j_{\varphi} dV,$$

де  $dV = 2\pi R d\sigma = 2\pi r \sin \theta d\sigma$  — об'єм тора, та підставивши замість  $j_{\varphi}$  вираз (5.78), дістанемо

$$dP_{mz} = -\frac{e\hbar}{2m_0} |\Psi_{nlm}|^2 dV. \quad (5.79)$$

Повна проекція на вісь  $z$  магнітного моменту атома становить

$$P_{mz} = -\frac{e\hbar}{2m_0} \int |\Psi_{nlm}|^2 dV = -m\mu_B. \quad (5.80)$$

Величина

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}$$

називається *магнетон Бора*, а (5.80) означає, що проекція магнітного моменту атома — квантована і кратна магнетону Бора.

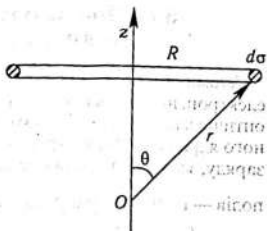
Оскільки  $L_z = m\hbar$ , (5.80) можна записати у вигляді гіромагнітного відношення

$$P_{mz} = -\frac{e}{2m_0} L_z, \quad (5.81)$$

або у векторному вигляді

$$\vec{P}_m = -\frac{e}{2m_0} \vec{L}. \quad (5.82)$$

Таким чином, ми довели, що у станах з  $m \neq 0$  в атомі існують електричні струми, причому його можна розглядати як магнітний диполь.



## 5.6. Модель оптичного електрона для атомів лужних металів

Атоми лужних металів (Li, Na, K, ...) мають один зовнішній електрон, що зумовлює валентні (хімічні) зв'язки атома та його оптичні властивості. Він знаходиться в електричному полі атомного ядра і решти електронів атома, тобто у полі неточкового заряду, яке в електродинаміці розглядається як сума мультиполів — поля точкового заряду  $\left( U(r) \sim \frac{1}{r} \right)$ , поля електричного диполя  $\left( U(r) \sim \frac{1}{r^2} \right)$ , поля електричного квадруполя і т. д. Тому в електродипольному наближенні потенціальну енергію оптичного електрона запишемо у вигляді

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - C \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (5.83)$$

де  $C$  — деяка стала величина.

Енергія (5.83) відповідає центральній взаємодії, що дає змогу використати радіальне рівняння Шредінгера (5.25), яке після підстановки в нього (5.83) набирає вигляду

$$\hat{T}_r R(r) + \left\{ \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_0 r^2} - C \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right\} R(r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} R(r) = ER(r). \quad (5.84)$$

Це рівняння можна переписати так:

$$\hat{T}_r R(r) + \frac{l_1(l_1+1)\hbar^2}{2m_0 r^2} R(r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} R(r) = ER(r), \quad (5.85)$$

якщо

$$l_1(l_1+1) = l(l+1) - C \frac{2m_0 e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = l(l+1) - \frac{2C}{r_1}. \quad (5.86)$$

Рівняння (5.85) за формою ідентичне рівнянню (5.25) при  $U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  та  $l \rightarrow l_1$ ; тому воно має ідентичні розв'язки при  $n \rightarrow n_1 = n_r + l_1 + 1$ . Число  $l_1$  визначається з квадратного рівняння (5.86) відносно  $l_1$  ( $l_1 > 0$ ):

$$l_1 = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + l(l+1) - \frac{2C}{r_1}} = -\frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{2C}{r_1}} =$$

$$= -\frac{1}{2} + \left(l + \frac{1}{2}\right) \left[ 1 - \frac{2C}{r_1 \left(l + \frac{1}{2}\right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} +$$

$$+ \left(l + \frac{1}{2}\right) \left[ 1 - \frac{C}{r_1 \left(l + \frac{1}{2}\right)^2} \right] = l - \frac{C}{r_1 \left(l + \frac{1}{2}\right)}.$$

Відповідно енергія оптичного електрона виражається формулою (5.67), але з заміною  $n$  на  $n_1$ :

$$E_{n_1} = E_{nl} = -\frac{m_0 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n_1^2} = -\frac{m_0 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 \left[ n - \frac{C}{r_1 \left(l + \frac{1}{2}\right)} \right]}. \quad (5.87)$$

Отже, робимо висновок, що в багатоелектронному атомі енергія електрона залежить як від головного, так і від орбітального квантового числа.

## Розділ 6 СПІН ЕЛЕКТРОНА

### 6.1. Експериментальні основи

Розглянуті вище момент імпульсу (механічний момент)  $\vec{L}$  і магнітний момент  $\vec{P}_m$  з погляду класичної механіки є наслідком руху електрона навколо ядра, тому вони називаються *орбітальним моментом імпульсу* та *орбітальним магнітним моментом*. Однак у 20-х роках ХХ ст. дослідні дані засвідчили, що крім орбітального магнітного моменту  $\vec{P}_m$  електрон має ще власний, незалежний від квантового стану (руху), магнітний момент  $\vec{P}_{ms}$ . Про це свідчило, зокрема, розщеплення рівнів енергії, а також спектральних ліній у випромінюванні атомів лужних металів. Так, відома жовта лінія натрію виявилася дублетною, тобто такою, що складається з двох близьких ліній. Це розщеплення незначне, тому воно дістало назву *тонкої структури* рівнів енергії та спектральних ліній.

Пояснення цього явища запропонували у 1925 р. голландські фізики С. Гаудсміт і Дж. Уленбек, сформулювавши гіпотезу про наявність в електрона власного магнітного моменту  $\vec{P}_{ms}$ , який взаємодіє з магнітним полем, створюваним орбітальним рухом електрона. Ця взаємодія називається *спін-орбітальною*, а її енергія є додатковою до енергії електрона  $E_{nl}$  і становить

$$E_{SO} = -(\vec{P}_{ms} \vec{B}_{orb}) = -P_{msz} B_{orb}, \quad (6.1)$$

де  $\vec{B}_{orb}$  — вектор магнітної індукції орбітального магнітного поля;  $P_{msz}$  — проекція власного магнітного моменту електрона на вісь  $Z$ , що збігається з напрямом вектора  $\vec{B}_{orb}$ . Якщо  $P_{msz}$  може набувати  $f$  значень, то енергія  $E_{SO}$  теж матиме  $f$  значень, а рівень  $E_{nl}$  виявиться розщепленим на  $f$  підрівнів.

Між магнітним та механічним моментами зарядженої частинки завжди існує взаємозв'язок, який називається *гіромагнітним відношенням* і який для орбітальних моментів електрона має вигляд (5.82). Тому власному магнітному моменту електрона  $\vec{P}_{ms}$  має відповідати власний момент імпульсу (спін)  $\vec{L}_s$ .

Важливим досказом наявності в електрона спіну є результати дослідів О. Штерна та В. Герлаха з просторового кванту-



вання (1922 р.). У цих дослідах пучок одновалентних атомів (гідрогену, натрію, аргентуму), які знаходилися в основному стані з нульовим орбітальним магнітним моментом  $\vec{P}_m$  валентного електрона, пропускався крізь поперечне неоднорідне магнітне поле, внаслідок чого розщеплювався на два компоненти. Розщеплення свідчило, що на атоми діяла сила, яка може набувати двох значень.

В електродинаміці доводиться, що в неоднорідному магнітному полі на магнітний момент діє сила

$$\vec{F} = (\vec{P}_{ms} \nabla) \vec{B}, \quad (6.2)$$

де  $\vec{P}_{ms}$  — власний магнітний момент електрона, оскільки  $\vec{P}_m = 0$ ;  $\vec{B}$  — магнітна індукція зовнішнього неоднорідного магнітного поля. Якщо магнітне поле змінюється вздовж осі  $Z$ , то

$$\vec{F} = P_{msz} \frac{d\vec{B}}{dz}.$$

Двом значенням сили  $\vec{F}$  відповідають два значення проекції  $P_{msz}$ , а отже, два значення проекції спіну  $L_{sz}$ .

До спіну застосовні ті самі правила квантування, що й до орбітального моменту імпульсу, але з іншими квантовими числами:

$$L_s = \sqrt{l_s(l_s + 1)}\hbar; \quad (6.3)$$

$$L_{sz} = m_s \hbar, \quad m_s = l_s, l_s - 1, \dots, -l_s, \quad (6.4)$$

де  $l_s$  — спінове квантове число;  $m_s$  — квантове число проекції спіну, яке може набувати  $2l_s + 1$  значень. Оскільки  $L_{sz}$  може мати два значення:  $2l_s + 1 = 2$ , виходить, що  $l_s = \frac{1}{2}$ ,  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . Таким чином, із дослідів О. Штерна і В. Герлаха випливає таке: модуль вектора спіну  $L_s = \frac{1}{2}\sqrt{3}\hbar$ , а його проекція  $L_{sz} = \pm \frac{\hbar}{2}$ .

Досліди О. Штерна та В. Герлаха засвідчили також, що проекція власного магнітного моменту електрона дорівнює магнетону Бора, тобто

$$P_{msz} = \pm \mu_B = \pm \frac{e\hbar}{2m_0}. \quad (6.5)$$

Це означає, що гіромагнітне відношення для спінових моментів має вигляд

$$P_{msz} = -\frac{e}{m_0} L_{sz}, \quad (6.6)$$

або у векторній формі

$$\vec{P}_{ms} = -\frac{e}{m_0} \vec{L}_s. \quad (6.7)$$

Співвідношення (6.7) можна записати у формі, аналогічній (5.82), тобто з коефіцієнтом  $-e/(2m_0)$ :

$$\bar{P}_{ms} = -\frac{e}{2m_0} g \bar{L}_s. \quad (6.8)$$

Множник  $g$ , який у цьому разі дорівнює 2, називається *множником Ланде*.

Зауважимо, що у фізичних явищах, обумовлених спіном електрона, завжди фігурує проекція  $P_{msz}$ , тобто проекція спіну  $L_{sz} = \pm \frac{\hbar}{2}$ , а не модуль його вектора  $L_s = \frac{1}{2} \sqrt{3} \hbar$ . У зв'язку з цим вважається, що спін електрона дорівнює  $\frac{\hbar}{2}$ , тобто  $l_s \hbar$ , або, коротше,  $\frac{1}{2}$ , тобто  $l_s$ .

У перших моделях спін електрона розглядався як наслідок його обертання навколо власної осі. Однак швидко з'ясувалося, що подібна модель зустрічає принципові труднощі, пов'язані з розмірами електрона та теорією відносності. З іншого боку, П. Дірак показав, що спін автоматично випливає з релятивістського хвильового рівняння для електрона. Тому вважається, що спін має релятивістську природу і є внутрішньою властивістю електрона, подібною до електричного заряду.

## 6.2. Спінкові функції

Без урахування спіну хвильова функція електрона атома визначається головним, орбітальним і магнітним квантовими числами (див. п. 5.3):

$$\Psi = \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi), \quad (6.9)$$

а енергія  $E_{nl}$  — головним та орбітальним квантовими числами.

При врахуванні спіну енергія електрона зміниться завдяки спін-орбітальній взаємодії, тому його стан залежатиме від іншого набору квантових чисел.

Енергію спін-орбітальної взаємодії можна оцінити за розщепленням спектральних ліній у тонкій структурі як різницю енергії фотонів, що відповідають компонентам розщеплення:

$$E_{SO} \approx \hbar \omega_1 - \hbar \omega_2 = \frac{2\pi \hbar c}{\lambda_1 \lambda_2} \Delta \lambda.$$

Для жовтого дублету натрію  $\lambda_1 = 588,996$  нм,  $\lambda_2 = 589,593$  нм, тому  $E_{SO} = 10^{-22}$  Дж  $\ll E_{nl} = 10^{-18}$  Дж.

У зв'язку з цим спін-орбітальною взаємодією іноді можна знехтувати, але орієнтація спіну (вздовж або проти осі  $z$ ) може

мати важливе значення стосовно інших фізичних властивостей. Тому без урахування спин-орбітальної взаємодії, але з урахуванням орієнтації спіну хвильову функцію електрона атома записують як

$$\Psi = \Psi_{nlm m_s}(r, \theta, \varphi, L_{sz}) = \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \chi_{m_s}(L_{sz}), \quad (6.10)$$

де множник  $\chi_{m_s}(L_{sz})$ , який називається *спіновою функцією*, вказує на орієнтацію спіну, а саме:

$$\chi_{\frac{1}{2}}\left(\frac{\hbar}{2}\right) = \chi_{-\frac{1}{2}}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) = 1; \quad \chi_{\frac{1}{2}}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) = \chi_{-\frac{1}{2}}\left(\frac{\hbar}{2}\right) = 0. \quad (6.11)$$

Ураховуючи (6.11), легко переконатися в ортонормованості спінових функцій:

$$\begin{aligned} & \sum_{L_{sz}} \chi_{m_s}^*(L_{sz}) \chi_{m'_s}(L_{sz}) = \\ & = \chi_{m_s}^*\left(-\frac{\hbar}{2}\right) \chi_{m'_s}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) + \chi_{m_s}^*\left(\frac{\hbar}{2}\right) \chi_{m'_s}\left(\frac{\hbar}{2}\right) = \delta_{m_s, m'_s}. \end{aligned}$$

Оскільки спінова змінна  $L_{sz}$  може набувати двох значень, хвильову функцію (6.10) записують також у матричній формі

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \Psi_1 & 0 \\ \Psi_2 & 0 \end{pmatrix}, \quad (6.12)$$

де  $\Psi_1 = \Psi_{nlm} \chi_{\frac{1}{2}}(L_{sz})$ ,  $\Psi_2 = \Psi_{nlm} \chi_{-\frac{1}{2}}(L_{sz})$ . Тому відповідно до

(6.11) при  $L_{sz} = \frac{\hbar}{2}$  маємо  $\Psi_1 = \Psi_{nlm}$ ,  $\Psi_2 = 0$ , тобто

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ 0 \end{pmatrix} = \Psi_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \Psi_{nlm} \chi_{\frac{1}{2}}, \quad \chi_{\frac{1}{2}} = \chi_{\frac{1}{2}}\left(\frac{\hbar}{2}\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

а при  $L_{sz} = -\frac{\hbar}{2}$  дістаємо  $\Psi_1 = 0$ ,  $\Psi_2 = \Psi_{nlm}$ , тобто

$$\Psi = \begin{pmatrix} 0 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \Psi_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \Psi_{nlm} \chi_{-\frac{1}{2}}, \quad \chi_{-\frac{1}{2}} = \chi_{-\frac{1}{2}}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Умова нормування хвильових функцій (6.12) має вигляд

$$\begin{aligned} \int \Psi^+ \Psi d\tau &= \int \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}^+ \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} d\tau = \int (\Psi_1^* \Psi_2^*) \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} d\tau = \\ &= \int (\Psi_1^* \Psi_1 + \Psi_2^* \Psi_2) d\tau = 1. \end{aligned}$$

При  $L_{sz} = \frac{\hbar}{2}$  маємо  $\Psi_2 = 0$ ; тому

$$\int \Psi^+ \Psi d\tau = \int \Psi_1^* \Psi_1 d\tau = \int |\Psi_{nlm}|^2 d\tau \chi_{\frac{1}{2}}^+ \chi_{\frac{1}{2}} = \int |\Psi_{nlm}|^2 d\tau = 1,$$

оскільки

$$\chi_{\frac{1}{2}}^+ \chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = (1 \ 0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1, \quad (6.13)$$

а при  $L_{sz} = -\frac{\hbar}{2}$  дістаємо  $\Psi_1 = 0$ . Отже,

$$\int \Psi^+ \Psi d\tau = \int \Psi_2^* \Psi_2 d\tau = \int |\Psi_{nlm}|^2 d\tau \chi_{\frac{1}{2}}^+ \chi_{\frac{1}{2}} = \int |\Psi_{nlm}|^2 d\tau = 1,$$

оскільки

$$\chi_{\frac{1}{2}}^+ \chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = (0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1. \quad (6.14)$$

Спінові функції

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

відповідають випадку, коли електрон має певне (вірогідне) значення проекції спіну:  $L_{sz} = \frac{\hbar}{2}$  або  $L_{sz} = -\frac{\hbar}{2}$ . Однак існують стани електрона, в яких проекція спіну є невизначеною і можна говорити лише про ймовірність одержати при вимірюванні значення  $\frac{\hbar}{2}$  або  $-\frac{\hbar}{2}$ . У подібних випадках спінову функцію записують у вигляді

$$\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

з умовою

$$\chi^+ \chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}^+ \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = (a^* b^*) \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = |a|^2 + |b|^2 = 1,$$

з якої випливає, що  $|a|^2$  є імовірністю одержати при вимірюванні значення  $\frac{\hbar}{2}$ , а  $|b|^2$  — значення  $-\frac{\hbar}{2}$ .

### 6.3. Оператори спіну

Спін електрона як динамічна змінна має відобразитись відповідним оператором. Операторами мають відобразитись також його проекції  $L_{sx}$ ,  $L_{sy}$ ,  $L_{sz}$  і модуль, точніше квадрат вектора  $|\vec{L}_s|^2$ .

Оператори  $\hat{L}_{sx}, \hat{L}_{sy}, \hat{L}_{sz}, \hat{L}_s^2$  мають задовольняти такі вимоги:

1) вони мають діяти на спінові функції типу

$$\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix},$$

тобто бути  $2 \times 2$ -матрицями вигляду

$$\hat{L}_{si} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{pmatrix},$$

де  $C_{ij}$  — деякі дійсні або комплексні числа;

2) оператори  $\hat{L}_{sx}, \hat{L}_{sy}, \hat{L}_{sz}$  мають задовольняти переставні співвідношення, установлені у п. 2.5 для операторів проєкцій орбітального моменту імпульсу, тобто

$$\begin{aligned} \hat{L}_{sx}\hat{L}_{sy} - \hat{L}_{sy}\hat{L}_{sx} &= i\hbar\hat{L}_{sz}p; \\ \hat{L}_{sy}\hat{L}_{sz} - \hat{L}_{sz}\hat{L}_{sy} &= i\hbar\hat{L}_{sx}; \\ \hat{L}_{sz}\hat{L}_{sx} - \hat{L}_{sx}\hat{L}_{sz} &= i\hbar\hat{L}_{sy}; \end{aligned} \quad (6.15)$$

3) проєкції спіну  $L_{sz} = \pm \frac{\hbar}{2}$  мають бути власними значеннями оператора  $\hat{L}_{sz}$ ;

4) модуль вектора спіну дорівнює  $\frac{1}{2}\sqrt{3}\hbar$ , тому власне значення оператора  $\hat{L}_s^2$  має дорівнювати  $\frac{3}{4}\hbar^2$ ;

5) внаслідок рівноправності координатних осей  $x, y, z$  власні значення операторів  $\hat{L}_{sx}$  та  $\hat{L}_{sy}$  теж мають дорівнювати  $\pm \frac{\hbar}{2}$ .

Введемо тепер замість операторів  $\hat{L}_{sx}, \hat{L}_{sy}, \hat{L}_{sz}$  нові оператори  $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ , які називаються *операторами (матрицями) Паулі*:

$$\hat{L}_{sx} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x, \hat{L}_{sy} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y, \hat{L}_{sz} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z. \quad (6.16)$$

Легко зрозуміти, що оператори Паулі теж мають бути дворядковими матрицями, а їхні власні значення мають дорівнювати  $\pm 1$ . Підставивши (6.16) у (6.15), знайдемо переставні співвідношення для матриць Паулі:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x &= 2i\hat{\sigma}_z; \\ \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y &= 2i\hat{\sigma}_x; \\ \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z &= 2i\hat{\sigma}_y. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Вигляд операторів Паулі встановлено дод. V:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.18)$$

Тоді оператори проекцій спіну запишуться як

$$\hat{L}_{xx} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{L}_{yy} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \hat{L}_{zz} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.19)$$

Знайдемо власні значення і власні функції операторів спіну (6.19). Рівняння на власні значення та власні функції оператора  $\hat{L}_{xx}$  має вигляд

$$\hat{L}_{xx}\chi^{(x)} = L_{xx}\chi^{(x)}. \quad (6.20)$$

Власну функцію  $\chi^{(x)}$  запишемо як матрицю-стовпець

$$\chi^{(x)} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}. \quad (6.21)$$

Підставивши (6.21) у (6.20) і врахувавши (6.19), дістанемо рівняння

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = L_{xx} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix},$$

яке (після перемноження матриць у лівій частині) набирає вигляду

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix} = L_{xx} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix},$$

звідки випливає система лінійних рівнянь для компонентів  $a$ ,  $b$ :

$$\frac{\hbar}{2} b = L_{xx} a; \quad \frac{\hbar}{2} a = L_{xx} b. \quad (6.22)$$

Перемноживши ці рівняння та скоротивши результат на  $ab$ , дістанемо

$$L_{xx}^2 = \frac{\hbar^2}{4}, \quad L_{xx} = \pm \frac{\hbar}{2}, \quad (6.23)$$

тобто оператор  $\hat{L}_{xx}$  має власні значення  $\pm \frac{\hbar}{2}$ .

Якщо власне значення  $L_{xx} = \frac{\hbar}{2}$  підставити в систему рівнянь (6.22), то знайдемо, що  $b = a$ ; тоді власна функція (6.21) набере вигляду

$$\chi_{\frac{1}{2}}^{(x)} = \begin{pmatrix} a \\ a \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Умова нормування цієї функції

$$\chi_{\frac{1}{2}}^{(x)+} \chi_{\frac{1}{2}}^{(x)-} = a^* \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}^+ a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = |a|^2 (1 \ 1) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 2|a|^2 = 1$$

дає змогу встановити значення  $a$ :

$$|a|^2 = \frac{1}{2}, a = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\alpha}.$$

Нехтуючи значенням фази  $\alpha$ , приймаємо  $\alpha = 0$ ; тоді  $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$  і

$$\chi_{\frac{1}{2}}^{(x)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (6.24)$$

Якщо в (6.22) підставити власне значення  $L_{sx} = -\frac{\hbar}{2}$ , то дістанемо  $b = -a$ , а власна функція (6.21) набере вигляду

$$\chi_{\frac{1}{2}}^{(x)-} = a \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

Після нормування вона запишеться як

$$\chi_{\frac{1}{2}}^{(x)-} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (6.25)$$

Аналогічно знайдемо також власні значення та власні функції операторів  $\hat{L}_{sy}$  й  $\hat{L}_{sz}$ :

$$L_{sy} = \pm \frac{\hbar}{2}, \quad \chi_{\pm \frac{1}{2}}^{(y)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix}; \quad (6.26)$$

$$L_{sz} = \pm \frac{\hbar}{2}, \quad \chi_{\pm \frac{1}{2}}^{(z)} = \begin{cases} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, L_{sz} = \frac{\hbar}{2}; \\ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, L_{sz} = -\frac{\hbar}{2}. \end{cases} \quad (6.27)$$

#### 6.4. Повні механічний і магнітний моменти електрона

В атомі, що складається з ядра та електронів, виділяють такі *взаємодії між частинками*: електростатичну взаємодію електронів з ядром; електростатичну і магнітну взаємодії між електронами; спин-орбітальну взаємодію для кожного з електронів; взаємодію між магнітними моментами електронів та ядра. Остан-

ною взаємодією, яка зумовлює надтонку структуру спектральних ліній і свідчить про існування магнітного моменту ядра при розрахунку енергії електронів та їхніх квантових станів, як правило, нехтують.

Названі взаємодії враховують послідовними наближеннями, схема яких із деякими відхиленнями має такий вигляд.

У найпростішому випадку розрахунку атома гідрогену (див. п. 5.3) враховується лише електростатична взаємодія між ядром й електронами. Енергія електрона залежить лише від головного квантового числа ( $E = E_n$ ), а хвильова функція має вигляд  $\Psi = \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ , тобто визначається енергією  $E_n$ , модулем вектора орбітального моменту імпульсу  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$  і його проекцією  $L_z = m\hbar$ .

У наступному наближенні частково враховується міжелектронна взаємодія (неточковість електричного заряду ядра та решти електронів, у полі яких знаходиться даний електрон), внаслідок чого енергія електрона стає залежною від двох квантових чисел ( $E = E_{nl}$ , див. п. 5.6).

Подальший крок полягає в урахуванні спин-орбітальної взаємодії для кожного електрона зокрема, про що йтиметься нижче. Нарешті, в останньому наближенні враховується більш повно міжелектронна взаємодія (див. п. 9.3).

Спин-орбітальна взаємодія означає взаємодію між орбітальним  $\vec{P}_m$  і власним  $\vec{P}_{ms}$  магнітними моментами електрона, яка приводить до їх додавання у повний магнітний момент  $\vec{P}_{mj}$ , а механічних моментів  $\vec{L}$  та  $\vec{L}_s$  — у повний момент імпульсу  $\vec{L}_j$ . Експериментальні та теоретичні дослідження показали, що вектори  $\vec{L}$  і  $\vec{L}_s$  додаються за правилом паралелограма (це положення називається *векторною моделлю атома*):

$$\vec{L}_j = \vec{L} + \vec{L}_s, \quad (6.28)$$

однак з урахуванням квантування модулів векторів  $\vec{L}$ ,  $\vec{L}_s$  та їхніх проекцій, тобто

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, L_z = m\hbar, L_s = \sqrt{l_s(l_s+1)}\hbar, L_{sz} = m_s\hbar, \quad (6.29)$$

а також квантування  $L_j$  і  $L_{jz}$ :

$$L_j = \sqrt{j(j+1)}\hbar, j = |l \pm l_s| = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|; \quad (6.30)$$

$$L_{jz} = m_j\hbar, m_j = j, j-1, \dots, -j. \quad (6.31)$$

Введемо оператори повного моменту імпульсу  $\hat{L}_j$  та його проєкцій  $\hat{L}_{jx}$ ,  $\hat{L}_{jy}$ ,  $\hat{L}_{jz}$  у вигляді

$$\hat{L}_j = \hat{L} + \hat{L}_s; \quad (6.32)$$



$$\hat{L}_{jx} = \hat{L}_x + \hat{L}_{sx}, \hat{L}_{jy} = \hat{L}_y + \hat{L}_{sy}, \hat{L}_{jz} = \hat{L}_z + \hat{L}_{sz} \quad (6.33)$$

й оператор квадрата повного моменту імпульсу

$$\hat{L}_j^2 = (\hat{L} + \hat{L}_s)^2 = (\hat{L} + \hat{L}_s)(\hat{L} + \hat{L}_s) = \hat{L}^2 + \hat{L}_s^2 + \hat{L}\hat{L}_s + \hat{L}_s\hat{L}.$$

Оператор  $\hat{L}$  діє на координати, а оператор  $\hat{L}_s$  — на спінові функції; тому  $\hat{L}\hat{L}_s = \hat{L}_s\hat{L}$ . Отже,

$$\hat{L}_j^2 = \hat{L}^2 + \hat{L}_s^2 + 2\hat{L}\hat{L}_s. \quad (6.34)$$

Можна переконатися, що

$$\hat{L}_j^2 \hat{L}_{jx} - \hat{L}_{jx} \hat{L}_j^2 = 0; \quad \hat{L}_j^2 \hat{L}_{jy} - \hat{L}_{jy} \hat{L}_j^2 = 0; \quad \hat{L}_j^2 \hat{L}_{jz} - \hat{L}_{jz} \hat{L}_j^2 = 0;$$

$$\hat{L}_j^2 \hat{L}_j^2 - \hat{L}_j^2 \hat{L}_j^2 = 0; \quad \hat{L}_j^2 \hat{L}_s^2 - \hat{L}_s^2 \hat{L}_j^2 = 0, \quad (6.35)$$

але

$$\hat{L}_{jx} \hat{L}_{jy} - \hat{L}_{jy} \hat{L}_{jx} = i\hbar \hat{L}_{jz}; \quad \hat{L}_{jy} \hat{L}_{jz} - \hat{L}_{jz} \hat{L}_{jy} = i\hbar \hat{L}_{jx};$$

$$\hat{L}_{jz} \hat{L}_{jx} - \hat{L}_{jx} \hat{L}_{jz} = i\hbar \hat{L}_{jy}. \quad (6.36)$$

Отже, одночасно вимірюваними є величини  $L_j^2, L^2, L_s^2$  та одна з проєкцій вектора  $\vec{L}_j$ , наприклад  $L_{jz}$  (дві інші відповідно до (6.36) будуть невизначеними). З погляду класичної механіки це означає прецесію вектора  $\vec{L}_j$  навколо осі  $z$ , а векторів  $\vec{L}, \vec{L}_s$  — навколо вектора  $\vec{L}_j$  (рис. 16).

Таким чином, у разі врахування спін-орбітальної взаємодії стан електрона визначається квантовими числами  $n, l, j, m_j$ , а енергія залежить від квантових чисел  $n, l, j$ , тобто рівень енергії  $E_{nlj}(2j+1)$  — кратно вироджений за квантовим числом  $m_j$ . Іншими словами, рівню енергії  $E_{nlj}$  відповідають  $2j+1$  різних квантових станів. Ця сукупність станів (разом з енергією  $E_{nlj}$ ) називається *термом*. Терми позначають за допомогою набору квантових чисел  $n, l, j$ , але значення  $n$  записують числом, значення  $l$  — літерою ( $s, p, d, \dots$ ), а  $j$  — індексом, наприклад

$$1s_{1/2} \left( n=1, l=0, j=\frac{1}{2} \right);$$

$$2p_{3/2} \left( n=2, l=1, j=\frac{3}{2} \right).$$

Повному механічному моменту електрона  $\vec{L}_j$  відповідає повний магнітний момент  $\vec{P}_{mj}$ , утворення якого зображено на рис. 17. Відповідно до гіромагнітних відношень (5.81), (5.82) напрями векторів  $\vec{P}_m$  і  $\vec{P}_{ms}$  протилежні до напрямів векторів  $\vec{L}$  та  $\vec{L}_s$ . Усі зображені вектори прецесують навколо напрямку

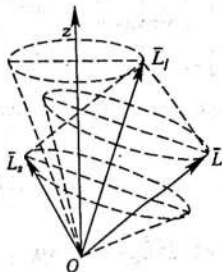


Рис. 16. Векторна модель атома

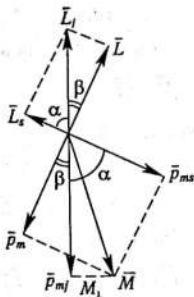


Рис. 17. Утворення повного магнітного моменту електрона

вектора  $\vec{L}_j$ , тому відмінною від нуля буде лише проекція вектора  $\vec{M} = \vec{P}_m + \vec{P}_{ms}$  на напрям вектора  $\vec{L}_j$ , яку і слід вважати повним магнітним моментом електрона (середнє значення складової  $M_{\perp}$  дорівнює нулю).

Із рис. 17 випливає, що

$$P_{mj} = P_{ms} \cos \alpha + P_m \cos \beta. \quad (6.37)$$

Розглядаючи трикутники, утворені векторами  $\vec{L}$ ,  $\vec{L}_s$ ,  $\vec{L}_j$ , помічаємо, що

$$L^2 = L_j^2 + L_s^2 - 2L_j L_s \cos \alpha; \quad L_s^2 = L_j^2 + L^2 - 2L_j L \cos \beta,$$

тобто

$$\cos \alpha = \frac{L_j^2 + L_s^2 - L^2}{2L_j L_s}; \quad \cos \beta = \frac{L_j^2 + L^2 - L_s^2}{2L_j L}. \quad (6.38)$$

Підставивши (6.38) у (6.37) та врахувавши (5.82), (6.7), знайдемо

$$P_{mj} = -\frac{e}{m_0} \frac{L_j^2 + L_s^2 - L^2}{2L_j} - \frac{e}{2m_0} \frac{L_j^2 + L^2 - L_s^2}{2L_j} = -\frac{e}{2m_0} \frac{3L_j^2 + L_s^2 - L^2}{2L_j}.$$

Якщо використати значення  $L^2$ ,  $L_s^2$ ,  $L_j^2$ , які виражаються формулами (6.30) і (6.29), то остаточно

$$P_{mj} = -\frac{e}{2m_0} g L_j, \quad (6.39)$$

де  $g$  — множник Ланде, причому

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + l_s(l_s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (6.40)$$

У векторному вигляді гіромагнітне відношення (6.39) записується як

$$\vec{P}_{mj} = -\frac{e}{2m_0} g \vec{L}_j. \quad (6.41)$$

Проекція вектора  $\vec{P}_{mj}$  на виділений напрям

$$P_{mjz} = -\frac{e}{2m_0} g L_{jz} = -\frac{e}{2m_0} g m_j \hbar = -\mu_B g m_j. \quad (6.42)$$

## 6.5. Формула тонкої структури

У п. 6.1 зазначалось, що спін електрона має релятивістську природу; тому задача про атом гідрогену з урахуванням спіну електрона стосується релятивістської квантової механіки. Остання виходить за межі цього посібника, але у зв'язку з принциповим значенням задачі про атом гідрогену наведемо деякі результати.

У 1928 р. П. Дірак вивів релятивістське хвильове рівняння для електрона, за допомогою якого можна дістати вираз енергії електрона атома гідрогену. Цей вираз називається *формулою тонкої структури* і має вигляд

$$E_{nj} = E_n \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right\}, \quad (6.43)$$

де  $E_n = -13,55 \frac{Z^2}{n^2}$  еВ — енергія електрона атома гідрогену без урахування спіну (див. п. 5.3), а  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137}$  — величина, яка називається *сталою тонкої структури* та має важливе значення у теорії елементарних частинок, де вона називається *константою електромагнітної взаємодії*.

На рис. 18 зображено рівні електрона атома гідрогену для значень  $n = 1, 2, 3$  без урахування тонкої структури (ліворуч), що відповідають рис. 13, і рівні, які впливають із (6.43) (праворуч).

Значення квантових чисел  $n, l, j$  вказано за допомогою термів. Таким чином, урахування спіну (тонкої структури) приводить до розщеплення рівнів, яке швидко зменшується у разі зростання квантового числа  $n$ . При  $n = 3$  розщепленням рівнів можна знехтувати.

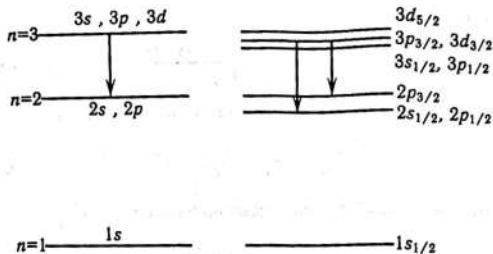


Рис. 18. Тонка структура рівнів енергії атома гідрогену

Стрілками показано квантові переходи, завдяки яким утворюється червона лінія серії Бальмера ( $H_{\alpha}$ ). Вона має дублетний характер, обумовлений спіно-орбітальною взаємодією з різницею довжин хвиль  $\Delta\lambda = 5 \cdot 10^{-4}$  нм ( $\lambda_{H_{\alpha}} = 656$  нм) для складових дублета.

## Розділ 7

# НАБЛИЖЕНІ МЕТОДИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

---

### 7.1. Елементи теорії зображень

Досі ми вважали, що хвильова функція стаціонарного стану є функцією координат і визначається повним набором фізичних величин. Позначивши повний набір літерою  $S$ , можна записати

$$\Psi = \Psi_S(\bar{r}). \quad (7.1)$$

Однак аргументом хвильової функції замість координати  $\bar{r}$  може бути якась інша величина, наприклад імпульс  $\bar{p}$ , енергія  $E$  тощо. Якщо аргумент хвильової функції позначити літерою  $\xi$ , то

$$\Psi = \Psi_S(\xi). \quad (7.2)$$

Індекс  $S$  називається *індексом стану*, а  $\xi$  — *індексом зображення*. Якщо  $\xi = \bar{r}$ , то це означає, що хвильову функцію записано в координатному зображенні, а якщо  $\xi = \bar{p}$ , то — в імпульсному зображенні і т. д.

У принципі завжди можна користуватися довільним зображенням. Однак практично в одному випадку зручнішим з погляду розрахунків буде одне зображення (наприклад, координатне), а в іншому випадку — інше (наприклад, імпульсне або енергетичне зображення). Зрозуміло, що вигляд хвильових функцій та операторів у різних зображеннях різний, тому потрібно визначити правила переходу від одного зображення до іншого.

Припустимо, що в координатному зображенні задано хвильову функцію  $\Psi = \Psi_S(\bar{r})$  й оператор  $\hat{M}$ , тобто визначено дію цього оператора на хвильову функцію:

$$\hat{M} \Psi_S(\bar{r}) = \varphi_S(\bar{r}). \quad (7.3)$$

Знайдемо вигляд хвильової функції  $\Psi$  та оператора  $\hat{M}$  в  $L$ -зображенні ( $L$  — деяка фізична величина), тобто вигляд хвильової функції  $\Psi_S(L)$  й оператора  $\hat{M}$ , щоб виконувалась рівність

$$\hat{M} \Psi_S(L) = \varphi_S(L). \quad (7.4)$$

Величина  $L$  у координатному зображенні подається певним оператором  $\hat{L}$ . Будемо вважати, що його власні значення і власні функції відомо. Якщо спектр власних значень дискретний, то рівняння на власні значення та власні функції має вигляд

$$\hat{L}u_n(\bar{r}) = L_n u_n(\bar{r}). \quad (7.5)$$

Розвинемо функції  $\Psi_S(\bar{r})$ ,  $\varphi_S(\bar{r})$  за власними функціями  $u_n(\bar{r})$ :

$$\Psi_S(\bar{r}) = \sum_n C_n^{(S)}(L_n) u_n(\bar{r}); \quad (7.6)$$

$$\varphi_S(\bar{r}) = \sum_n b_n^{(S)}(L_n) u_n(\bar{r}). \quad (7.7)$$

Коефіцієнти цих розвинень мають вигляд

$$C_n^{(S)}(L_n) = \int u_n^*(\bar{r}) \Psi_S(\bar{r}) d\tau; \quad (7.8)$$

$$b_n^{(S)}(L_n) = \int u_n^*(\bar{r}) \varphi_S(\bar{r}) d\tau. \quad (7.9)$$

Підставимо розвинення (7.6), (7.7) у (7.3), помножимо результат зліва на  $u_m^*(\bar{r})$  і проінтегруємо за координатами:

$$\sum_n C_n^{(S)}(L_n) \int u_m^*(\bar{r}) \hat{M} u_n(\bar{r}) d\tau = \sum_n b_n^{(S)}(L_n) \int u_m^*(\bar{r}) u_n(\bar{r}) d\tau. \quad (7.10)$$

Ввівши позначення

$$M_{mn} = \int u_m^*(\bar{r}) \hat{M} u_n(\bar{r}) d\tau \quad (7.11)$$

та взявши до уваги, що

$$\int u_m^*(\bar{r}) u_n(\bar{r}) d\tau = \delta_{mn}, \quad (7.12)$$

дістанемо

$$\sum_n M_{mn} C_n^{(S)}(L_n) = b_m^{(S)}(L_m). \quad (7.13)$$

Рівність (7.13) записано в  $L$ -зображенні, вона еквівалентна рівності (7.4); тому матриця-стовпець

$$\left[ C_n^{(S)}(L_n) \right] = \begin{pmatrix} C_1^{(S)}(L_1) \\ C_2^{(S)}(L_2) \\ C_3^{(S)}(L_3) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (7.14)$$

є хвильовою функцією в  $L$ -зображенні, а квадратна матриця

$$[M_{mn}] \equiv \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & \dots \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{k1} & M_{k2} & M_{k3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (7.15)$$

оператором  $\hat{M}$  в  $L$ -зображенні.

Якщо спектр власних значень оператора  $\hat{L}$  неперервний, то рівняння на його власні значення та власні функції записується у вигляді

$$\hat{L}u_L(\bar{r}) = Lu_L(\bar{r}), \quad (7.16)$$

а замість розвинень (7.6), (7.7) слід записати розвинення

$$\Psi_S(\bar{r}) = \int C^{(S)}(L)u_L(\bar{r})dL; \quad (7.17)$$

$$\varphi_S(\bar{r}) = \int b^{(S)}(L)u_L(\bar{r})dL \quad (7.18)$$

з коефіцієнтами

$$C^{(S)}(L) = \int u_L^*(\bar{r})\Psi_S(\bar{r})d\tau; \quad (7.19)$$

$$b^{(S)}(L) = \int u_L^*(\bar{r})\varphi_S(\bar{r})d\tau. \quad (7.20)$$

Підставимо (7.17)—(7.18) у (7.4), підсумкову рівність помножимо зліва на  $u_{L'}^*(\bar{r})$  і проінтегруємо за координатами:

$$\int dLc^{(S)}(L)\int u_{L'}^*(\bar{r})\hat{M}u_L(\bar{r})d\tau = \int dLb^{(S)}(L)\int u_{L'}^*(\bar{r})u_L(\bar{r})d\tau. \quad (7.21)$$

Ураховуючи, що власні функції оператора з неперервним спектром власних значень нормуються на дельта-функцію Дірака (див. п. 2.3)

$$\int u_{L'}^*(\bar{r})u_L(\bar{r})d\tau = \delta(L'-L)$$

та вводячи позначення

$$\int u_{L'}^*(\bar{r})\hat{M}u_L(\bar{r})d\tau = M_{L'L}, \quad (7.22)$$

дістаємо (7.21) у вигляді

$$\int M_{L'L}C^{(S)}(L)dL = b^{(S)}(L'). \quad (7.23)$$

У цьому разі хвильова функція є неперервною функцією  $C^{(S)}(L)$ , а оператор  $\hat{M}$  зображується неперервною матрицею  $M_{L'L}$ .

Для прикладу розглянемо перехід від координатного до імпульсного зображення. Згідно з п. 2.4 у координатному зображенні  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ , причому оператор  $\hat{p}$  має неперервні власні значення  $\bar{p}$  та власні функції

$$u_{\bar{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\bar{p}\vec{r}}; \quad (7.24)$$

тому відповідно до (7.19) хвильова функція в імпульсному зображенні матиме вигляд

$$C^{(S)}(\bar{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{-\frac{i}{\hbar}\bar{p}\vec{r}} \Psi_S(\vec{r}) d\tau, \quad (7.25)$$

а оператор  $\hat{M}$  згідно з (7.22) зобразиться матрицею

$$M_{\bar{p}'\bar{p}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{i}{\hbar}\bar{p}'\vec{r}} \hat{M} e^{\frac{i}{\hbar}\bar{p}\vec{r}} d\tau. \quad (7.26)$$

Знайдемо в імпульсному зображенні оператори координати й імпульсу.

У координатному зображенні  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ , тому в імпульсному зображенні згідно з (7.26)

$$\begin{aligned} (\bar{p})_{\bar{p}'\bar{p}} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{i}{\hbar}\bar{p}'\vec{r}} (-i\hbar\nabla) e^{\frac{i}{\hbar}\bar{p}\vec{r}} d^3r = \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \bar{p} \int e^{\frac{i}{\hbar}(\bar{p}-\bar{p}')\vec{r}} d^3r = \bar{p} \delta(\bar{p}-\bar{p}'). \end{aligned} \quad (7.27)$$

Тут використано одне із зображень дельта-функції Дірака

$$\delta(\bar{p}-\bar{p}') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{\frac{i}{\hbar}(\bar{p}-\bar{p}')\vec{r}} d^3r \quad (7.28)$$

та оператор  $\nabla = \frac{\partial}{\partial\vec{r}}$  у координатному зображенні.

Співвідношення (7.27) визначає оператор імпульсу  $\hat{p}$  в імпульсному, тобто у власному зображенні. Проте  $\delta(\bar{p}-\bar{p}') \neq 0$  лише при  $\bar{p} = \bar{p}'$ ; отже, матриця  $(\bar{p})_{\bar{p}'\bar{p}}$  — діагональна. Узагальнюючи цей висновок, можна стверджувати, що довільний оператор у власному зображенні має вигляд діагональної матриці.

Подіємо тепер згідно з (7.23) оператором  $\hat{p} = (\bar{p})_{\bar{p}'\bar{p}}$  на хвильову функцію  $\Psi_S = C^{(S)}(\bar{p})$ :

$$\begin{aligned} \hat{p}\Psi_S &= \int (\bar{p})_{\bar{p}'\bar{p}} C^{(S)}(\bar{p}) d^3p = \\ &= \int \bar{p} \delta(\bar{p}-\bar{p}') C^{(S)}(\bar{p}) d^3p = \bar{p}' C^{(S)}(\bar{p}'), \end{aligned} \quad (7.29)$$



тобто в імпульсному зображенні дія оператора імпульсу на хвильову функцію зводиться до множення її на вектор імпульсу. Нагадаємо у зв'язку з цим, що в координатному зображенні подібну властивість має оператор координати.

Аналогічно можна показати, що оператор координати  $\hat{r}$  в імпульсному зображенні має вигляд

$$\hat{r} = i\hbar \nabla_{\vec{p}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{p}}. \quad (7.30)$$

Розглянемо коротко ще дужкове позначення станів, яке досить широко використовується у квантовій механіці. Запишемо хвильову функцію в  $\xi$ -зображенні (7.2) у вигляді

$$\Psi_S(\xi) = \langle \xi | S \rangle$$

і нагадаємо, що індекс стану  $S$  визначається повним набором фізичних величин або відповідних їм квантових чисел. Будемо вважати тепер стани  $S$  векторами деякого абстрактного (гільбертового) простору, у зв'язку з чим символ  $|S\rangle$  назвемо *вектором стану*. Спряжений вектор  $|S\rangle^+$  позначимо як  $\langle S| = |S\rangle^+$ . Тоді умову ортонормованості хвильових функцій  $\Psi_S(\xi)$  можна записати як скалярний добуток векторів стану  $|S\rangle$  та  $\langle S_1|$ :

$$\langle S | S_1 \rangle = \int \langle S | \xi \rangle \langle \xi | S_1 \rangle d\xi = \int \Psi_S^*(\xi) \Psi_{S_1}(\xi) d\xi.$$

Слово «дужки» на англійську мову перекладається як *bracket*, тому вектор  $\langle S|$  дістав назву «бра»-вектора, а вектор  $|S\rangle$  — «кет»-вектора. У хвильовій функції  $\langle \xi | S \rangle$   $\xi$  — індекс зображення, а  $\langle \xi|$  — «бра»-вектор. Відповідний «кет»-вектор  $|\xi\rangle = \langle \xi|^+$  є вектором стану для величини  $\xi$ . Тому хвильову функцію  $\langle \xi | S \rangle$  можна розглядати як скалярний добуток векторів стану  $\langle S|$  і  $|\xi\rangle$ , тобто як проєкцію вектора стану  $|S\rangle$  на систему власних функцій оператора  $\hat{\xi}$ .

Власні функції довільного оператора  $\hat{L}$  називаються *власними векторами* і позначаються символом  $|L\rangle$ . У координатному зображенні в разі дискретного спектра власних значень вони мають вигляд (див. (7.5))

$$U_n(\vec{r}) = \langle \vec{r} | L_n \rangle.$$

Хвильова функція у координатному зображенні записується як  $\Psi_S(\vec{r}) = \langle \vec{r} | S \rangle$ . В  $L$ -зображенні вона виражається формулою (7.8), тобто

$$C^{(S)}(L_n) = \int U_n^*(\vec{r}) \Psi_S(\vec{r}) d\tau = \int \langle L_n | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | S \rangle d\tau = \langle L_n | S \rangle.$$

Перетворення оператора  $\hat{M}$  від координатного до  $L$ -зображення згідно з (7.11) в дужкових позначеннях має вигляд

$$M_{mn} = \int U_m^*(\bar{r}) \hat{M} U_n(\bar{r}) d\tau = \int \langle L_m | \bar{r} \rangle \hat{M} \langle \bar{r} | L_n \rangle d\tau = \langle L_m | \hat{M} | L_n \rangle.$$

Середні значення величин записуються як

$$\langle L \rangle = \int \Psi_S^*(\xi) \hat{L} \Psi_S(\xi) d\xi = \int \langle S | \xi \rangle \hat{L} \langle \xi | S \rangle d\xi = \langle S | \hat{L} | S \rangle.$$

Дужкові позначення часто зручніші від звичайних. Особливо зручні вони в зображенні чисел заповнення, коли незалежними змінними є числа частинок (квазічастинок): електронів, фотонів, фононів тощо (детальніше див. у п. 4.5, 13.3).

## 7.2. Стаціонарна теорія збурень для невивроджених рівнів

У квантовій механіці розв'язок тієї чи іншої задачі найчастіше потребує розв'язання відповідного рівняння Шредингера. Проте останнє точно розв'язується лише у найпростіших випадках. Такі випадки були розглянуті, зокрема, в розд. 4 і 5 (задачі про частинку у потенціальній ямі, лінійний гармонічний осцилятор, тунельний ефект, атом гідрогену тощо). Здебільшого рівняння Шредингера точно не розв'язується, у зв'язку з чим використовуються методи наближеного розв'язку, найважливішим з яких є *стаціонарна теорія збурень*. Розглянемо її основні положення.

Припустимо, що система знаходиться у стаціонарному стані, але рівняння Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (7.31)$$

точно не розв'язується. Також припустимо, що гамільтоніан  $\hat{H}$  системи можна записати у вигляді

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (7.32)$$

за умови, що

$$\hat{V} \ll \hat{H}_0, \quad (7.33)$$

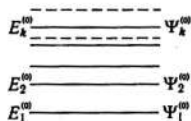
де оператор  $\hat{V}$  називається *оператором збурення*. Часто це — оператор енергії взаємодії деякої системи з зовнішнім полем, тобто з іншою системою. Оператор  $\hat{H}_0$  — *гамільтоніан незбуреної системи*. Фізичний зміст умови (7.33) буде розкритий нижче.

Будемо вважати, що відомо розв'язки рівняння

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}, \quad (7.34)$$

тобто хвильові функції  $\Psi_n^{(0)}$  та енергію  $E_n^{(0)}$ .

Рис. 19. Схема невироджених рівнів енергії



Рівні енергії  $E_n^{(0)}$ , загальну схему яких зображено на рис. 19, спочатку будемо вважати невиродженими.

Отже, завдання полягає у знаходженні рівнів енергії  $E_n$  і хвильових функцій  $\Psi_n$  у разі дії збурення. Для конкретності розрахунок виконаємо стосовно деякого рівня  $E_k^{(0)}$ , якому відповідає незбурена хвильова функція  $\Psi_k^{(0)}$ , тобто потрібно розв'язати рівняння

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi_k = E_k \Psi_k. \quad (7.35)$$

Розвинемо функцію  $\Psi_k$  за функціями  $\Psi_n^{(0)}$ :

$$\Psi_k = \sum_n C_n \Psi_n^{(0)} \quad (7.36)$$

і (7.36) підставимо у (7.35):

$$(\hat{H}_0 + \hat{V}) \sum_n C_n \Psi_n^{(0)} = E_k \sum_n C_n \Psi_n^{(0)}. \quad (7.37)$$

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

$$\begin{aligned} \sum_n C_n \int \Psi_m^{(0)*} \hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} d\tau + \sum_n C_n \int \Psi_m^{(0)*} \hat{V} \Psi_n^{(0)} d\tau = \\ = E_k \sum_n C_n \int \Psi_m^{(0)*} \Psi_n^{(0)} d\tau. \end{aligned} \quad (7.38)$$

Ураховуючи далі, що

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}; \quad (7.39)$$

$$\int \Psi_m^{(0)*} \hat{V} \Psi_n^{(0)} d\tau = V_{mn}; \quad (7.40)$$

$$\int \Psi_m^{(0)*} \Psi_n^{(0)} d\tau = \delta_{mn}. \quad (7.41)$$

рівняння (7.38) перепишемо у вигляді

$$(E_k - E_m^{(0)}) C_m = \sum_n V_{mn} C_n. \quad (7.42)$$

Рівняння (7.42) є рівнянням Шредінгера в енергетичному зображенні, воно еквівалентне рівнянню (7.35).

Тепер будемо шукати наближені розв'язки рівняння (7.42). Для цього  $E_k, C_n, C_m$  запишемо у вигляді швидкозбіжних рядів:

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots; \quad (7.43)$$

$$C_n = C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + C_n^{(2)} + \dots; \quad (7.44)$$

$$C_m = C_m^{(0)} + C_m^{(1)} + C_m^{(2)} + \dots, \quad (7.44a)$$

в яких кожен наступний доданок значно менший від попереднього, наприклад  $E_k^{(1)} \ll E_k^{(0)}, E_k^{(2)} \ll E_k^{(1)}, \dots, C_n^{(1)} \ll C_n^{(0)}, C_n^{(2)} \ll C_n^{(1)}, \dots$ . Ця умова необхідна, щоб можна було обмежитися лише першими кількома доданками (найчастіше двома-трьома); вона виконується, як побачимо нижче, при  $\hat{V} \ll \hat{H}_0$ . Доданки з верхнім індексом 0 називаються *величинами нульового порядку малості*, з індексом 1 — *першого порядку малості*, з індексом 2 — *другого порядку малості* і т. д. Підставимо ряди (7.43)—(7.44a) у рівняння (7.42):

$$\begin{aligned} & (E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots - E_m^{(0)}) (C_m^{(0)} + C_m^{(1)} + C_m^{(2)} + \dots) = \\ & = \sum_n V_{mn} (C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + C_n^{(2)} + \dots). \end{aligned} \quad (7.45)$$

Доданки  $E_k^{(0)}, E_m^{(0)}$  відомо, оскільки відомими є розв'язки рівняння (7.34). Доданки  $C_n^{(0)}, C_m^{(0)}$  фактично теж відомо. Щоб установити їхні значення, розвинення (7.36) запишемо за відсутності збурення ( $\hat{V} = 0$ ), тобто при  $\Psi_k = \Psi_k^{(0)}, C_n = C_n^{(0)}$ :

$$\Psi_k^{(0)} = \sum_n C_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}. \quad (7.46)$$

Для забезпечення співвідношення (7.46) необхідно вважати, що  $C_n^{(0)} = \delta_{nk}$ . Справді, тоді

$$\Psi_k^{(0)} = \sum_n \delta_{nk} \Psi_n^{(0)} = \Psi_k^{(0)}.$$

Отже,  $C_n^{(0)} = \delta_{nk}, C_m^{(0)} = \delta_{mk}$  і рівняння (7.45) набуває вигляду

$$\begin{aligned} & (E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots - E_m^{(0)}) (\delta_{mk}^{(0)} + C_m^{(1)} + C_m^{(2)} + \dots) = \\ & = \sum_n V_{mn} (\delta_{nk} + C_n^{(1)} + C_n^{(2)} + \dots). \end{aligned} \quad (7.47)$$

Розкривши дужки, одержимо ліворуч та праворуч доданки різного порядку малості. Легко зрозуміти, що порядок малості

добутку  $E_k^{(i)} E_k^{(j)}$  дорівнює  $i + j$ . Слід ураховувати також, що  $\delta_{nk}$  є величиною нульового порядку малості (при  $n = k$  маємо  $\delta_{nk} = 1$ ), а матричний елемент  $V_{nn}$  відповідно до (7.33) — першого порядку малості.

Після розкриття дужок у (7.47) треба по черзі прирівнювати доданки однакового порядку малості у лівій і правій частинах рівняння.

Доданки нульового порядку малості є лише у лівій частині рівняння, вони мають вигляд  $E_k^{(0)} \delta_{mk} - E_k^{(0)} \delta_{mk}$ . У правій частині такі доданки відсутні, тому

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

Індекс  $k$  умовно фіксований, а індекс  $m$  — змінний. При  $m = k$  маємо  $\delta_{mk} = 1$ , але  $E_k^{(0)} - E_m^{(0)} = 0$ , а при  $m \neq k$  дістаємо  $E_k^{(0)} - E_m^{(0)} \neq 0$ , але  $\delta_{mk} = 0$ . Це означає, що доданки нульового порядку малості нової інформації не дають, вони зводяться до тотожності  $0 = 0$ .

Доданки першого порядку малості є ліворуч та праворуч. Прирівнюючи їх, одержуємо рівняння

$$(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}) C_m^{(1)} + E_k^{(1)} \delta_{mk} = \sum_n V_{nn} \delta_{nk} = V_{mk}. \quad (7.48)$$

При  $m = k$  маємо

$$E_k^{(1)} = V_{kk} = \int \Psi_k^{(0)*} \hat{V} \Psi_k^{(0)} d\tau, \quad (7.49)$$

що є поправкою до енергії рівня  $E_k^{(0)}$  у першому наближенні теорії збурень.

При  $m \neq k$  знайдемо  $C_m^{(1)}$ :

$$C_m^{(1)} = \frac{V_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (7.50)$$

Для доданків другого порядку малості матимемо рівняння

$$(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}) C_m^{(2)} + E_k^{(1)} C_m^{(1)} + E_k^{(2)} \delta_{mk} = \sum_n V_{mn} C_n^{(1)},$$

яке при  $m = k$  набуває вигляду

$$E_k^{(2)} = \sum_n V_{kn} C_n^{(1)}, \quad (7.51)$$

де враховано, що згідно з (7.50)  $C_k^{(1)} = 0$ . Підставивши в (7.51) значення  $C_n^{(1)}$ , яке випливає з (7.50), знайдемо поправку до енергії

у другому наближенні теорії збурень:

$$E_k^{(2)} = \sum_{n \neq k} \frac{V_{kn} V_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_{n \neq k} \frac{|V_{kn}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (7.52)$$

При обчисленні хвильової функції, як правило, можна обмежитися першим наближенням теорії збурень, тобто записати  $\Psi_k$  у вигляді

$$\Psi_k = \sum_n \left( \delta_{nk} + C_n^{(1)} \right) \Psi_n^{(0)} = \Psi_k^{(0)} + \sum_{n \neq k} \frac{V_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_n^{(0)}, \quad (7.53)$$

проте обчислення енергії часто потребує врахування поправки другого наближення (7.52):

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} = E_k^{(0)} + V_{kk} + \sum_{n \neq k} \frac{|V_{kn}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (7.54)$$

Відповідно до попередніх зауважень формули (7.53), (7.54) застосовні при  $C_n^{(1)} \ll 1$ , тобто при

$$|V_{nk}| \ll |E_k^{(0)} - E_n^{(0)}|. \quad (7.55)$$

Ця умова означає, що матричний елемент оператора збурення має бути значно меншим від різниці енергії сусідніх рівнів, і розкриває фізичний зміст умови (7.33).

Умова (7.55) свідчить, що викладена теорія збурень незастосовна, зокрема, до вироджених рівнів. Якщо рівень  $E_k^{(0)}$  вироджений, то йому відповідають кілька квантових станів, різниця енергії яких дорівнює нулю. Вироджений рівень можна розглядати як граничний випадок кількох близьких рівнів (для яких умови (7.55) не виконуються), якщо їхня енергія стає однаковою. Тому нижче розглянемо теорію збурень двох близьких рівнів.

### 7.3. Теорія збурень за наявності двох близьких рівнів

Розглянута вище теорія збурень за наявності близьких рівнів незастосовна. Проте виявляється, що коли число таких рівнів невелике, вона після деякої модифікації стає застосовною. Суть методу можна зрозуміти на найпростішому прикладі, коли в невиродженому спектрі енергії незбуреної системи є два близьких рівні, які позначимо як  $E_1^{(0)}$  та  $E_2^{(0)}$ , а відповідні хвильові функції — як  $\Psi_1^{(0)}$  і  $\Psi_2^{(0)}$ .

Якщо скористатися теорією збурень, викладеною у п. 7.2, то при дії збурення  $\hat{V}$  хвильові функції  $\Psi_1$  і  $\Psi_2$  у першому наближенні запишуться відповідно до (7.53) у вигляді

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \Psi_1^{(0)} + \sum_{m \neq 1} \frac{V_{m1}}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} = \\ &= \Psi_1^{(0)} + \frac{V_{21}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \Psi_2^{(0)} + \sum_{m \neq 1,2} \frac{V_{m1}}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}; \end{aligned} \quad (7.56)$$

$$\begin{aligned} \Psi_2 &= \Psi_2^{(0)} + \sum_{m \neq 2} \frac{V_{m2}}{E_2^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} = \\ &= \Psi_2^{(0)} + \frac{V_{12}}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} \Psi_1^{(0)} + \sum_{m \neq 1,2} \frac{V_{m2}}{E_2^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}. \end{aligned} \quad (7.57)$$

Оскільки за умовою  $E_1^{(0)} = E_2^{(0)}$ , коефіцієнти

$$C_1^{(1)} = \frac{V_{12}}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}}, \quad C_2^{(1)} = \frac{V_{21}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}$$

не задовольняють умову  $C_n^{(1)} \ll 1$ ; тому формули (7.56), (7.57) незастосовні. У зв'язку з цим спочатку знайдемо у разі дії збурення лише правильні значення хвильових функцій  $\Psi_1$  і  $\Psi_2$  та рівнів енергії  $E_1$  і  $E_2$ . З цією метою запишемо рівняння Шредінгера як

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (7.58)$$

а хвильову функцію (для рівнів енергії  $E_1, E_2$ ) будемо шукати у вигляді

$$\Psi = a_1 \Psi_1^{(0)} + a_2 \Psi_2^{(0)}, \quad (7.59)$$

де  $a_1, a_2$  — деякі сталі коефіцієнти. Підставивши (7.59) у (7.58), дістанемо рівняння

$$a_1 \hat{H} \Psi_1^{(0)} + a_2 \hat{H} \Psi_2^{(0)} = a_1 E \Psi_1^{(0)} + a_2 E \Psi_2^{(0)}. \quad (7.60)$$

Помножимо це рівняння зліва на  $\Psi_1^{(0)*}$  і проінтегруємо за координатами, враховуючи ортонормованість хвильових функцій  $\Psi_1^{(0)}$  та  $\Psi_2^{(0)}$ . Внаслідок цього матимемо рівняння у матричній формі

$$H_{11}a_1 + H_{12}a_2 = Ea_1, \quad (7.61)$$

де

$$H_{11} = \int \Psi_1^{(0)*} \hat{H} \Psi_1^{(0)} d\tau = E_1^{(0)} + V_{11}; \quad (7.62)$$

$$H_{12} = \int \Psi_1^{(0)*} \hat{H} \Psi_2^{(0)} d\tau = V_{12}, \quad (7.63)$$

Помноживши рівняння (7.60) зліва на  $\Psi_2^{(0)*}$  і проінтегрувавши за координатами, знайдемо ще одне матричне рівняння

$$H_{21}a_1 + H_{22}a_2 = E a_2, \quad (7.64)$$

де

$$H_{21} = \int \Psi_2^{(0)*} \hat{H} \Psi_1^{(0)} d\tau = V_{21} = V_{12}^*; \quad (7.65)$$

$$H_{22} = \int \Psi_2^{(0)*} \hat{H} \Psi_2^{(0)} d\tau = E_2^{(0)} + V_{22}. \quad (7.66)$$

Рівняння (7.61) та (7.64) утворюють систему двох лінійних однорідних алгебричних рівнянь

$$(H_{11} - E)a_1 + H_{12}a_2 = 0; \quad H_{21}a_1 + (H_{22} - E)a_2 = 0, \quad (7.67)$$

яка має відмінні від нуля розв'язки, якщо виконується умова

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

з якої знаходимо значення рівнів енергії  $E_1$  і  $E_2$ :

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2}. \quad (7.68)$$

Щоб знайти хвильові функції  $\Psi_1$  та  $\Psi_2$ , які відповідають рівням енергії  $E_1$  і  $E_2$ , запишемо (7.59) у вигляді

$$\Psi = a_2 \left( \frac{a_1}{a_2} \Psi_1^{(0)} + \Psi_2^{(0)} \right). \quad (7.69)$$

Із системи рівнянь (7.67) випливає, що

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{H_{12}}{E - H_{11}}; \quad (7.70)$$

тому, підставивши в (7.70) значення (7.68) та ввівши позначення

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

після нескладних обчислень дістанемо два значення відношення

$$\frac{a_1}{a_2};$$

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



Якщо підставити в (7.69) відношення  $\left(\frac{a_1}{a_2}\right)_1$ , то знайдемо одну з шуканих хвильових функцій у вигляді

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{a_2}{\sin \frac{\beta}{2}} \left( \Psi_1^{(0)} \cos \frac{\beta}{2} + \Psi_2^{(0)} \sin \frac{\beta}{2} \right) = \\ &= C \left( \Psi_1^{(0)} \cos \frac{\beta}{2} + \Psi_2^{(0)} \sin \frac{\beta}{2} \right), \quad C = \frac{a_2}{\sin \frac{\beta}{2}}.\end{aligned}$$

Запишемо умову нормування функції  $\Psi_1$ :

$$\int |\Psi_1|^2 d\tau = |C|^2 \int \left| \Psi_1^{(0)} \cos \frac{\beta}{2} + \Psi_2^{(0)} \sin \frac{\beta}{2} \right|^2 d\tau = |C|^2 = 1,$$

з якої випливає, що  $C = e^{i\alpha}$ , де  $\alpha$  — довільна стала дійсна величина. Вибравши значення  $\alpha = 0$ , дістанемо  $C = 1$ . Отже, нормована хвильова функція  $\Psi_1$  має вигляд

$$\Psi_1 = \Psi_1^{(0)} \cos \frac{\beta}{2} + \Psi_2^{(0)} \sin \frac{\beta}{2}. \quad (7.71)$$

Підставивши в (7.69) відношення  $\left(\frac{a_1}{a_2}\right)_2$ , знайдемо хвильову функцію  $\Psi_2$ :

$$\Psi_2 = -\Psi_1^{(0)} \sin \frac{\beta}{2} + \Psi_2^{(0)} \cos \frac{\beta}{2}. \quad (7.72)$$

Розглядаючи далі рівні енергії  $E_1, E_2, E_3^{(0)}, E_4^{(0)}, \dots$  і хвильові функції  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3^{(0)}, \Psi_4^{(0)}, \dots$  як рівні енергії та хвильові функції нульового наближення, можна обчислювати поправки до них, користуючись стандартною теорією збурень, сформульованою у п. 7.2. Ніяких ускладнень тепер не виникає. Зокрема, поправки до рівнів енергії  $E_1, E_2$  і хвильових функцій  $\Psi_1, \Psi_2$  у першому наближенні відповідно становлять

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

$$\Psi_1^{(1)} = \sum_{m=3}^{\infty} \frac{V_{m1}}{E_1 - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)};$$

$$\Psi_2^{(1)} = \sum_{m=3}^{\infty} \frac{V_{m2}}{E_2 - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}.$$

#### 7.4. Стационарна теорія збурень для вироджених рівнів

Розглянемо тепер випадок, коли за відсутності збурення рівень  $E_k^{(0)}$  є  $f$ -кратно виродженим, тобто йому відповідають  $f$  різних хвильових функцій  $\Psi_{k1}^{(0)}, \Psi_{k2}^{(0)}, \dots, \Psi_{kf}^{(0)}$ . Потрібно знайти енергію  $E_k$  і хвильові функції  $\Psi_k$  збуреної системи, тобто розв'язати рівняння

$$\hat{H}\Psi_k = E_k\Psi_k, \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \hat{V} \ll \hat{H}_0. \quad (7.73)$$

Вироджений рівень є граничним випадком близьких рівнів; тому за аналогією з близькими рівнями, розглянутими у п. 7.3, будемо шукати  $\Psi_k$  у вигляді

$$\Psi_k = \sum_{i=1}^f a_i \Psi_{ki}^{(0)}. \quad (7.74)$$

Підставимо (7.74) в (7.73), помножимо одержане рівняння зліва на  $\Psi_{kj}^{(0)*}$  та проінтегруємо за координатами. Внаслідок цих дій дістанемо рівняння

$$\sum_{i=1}^f a_i \int \Psi_{kj}^{(0)*} \hat{H} \Psi_{ki}^{(0)} d\tau = E_k \sum_{i=1}^f a_i \int \Psi_{kj}^{(0)*} \Psi_{ki}^{(0)} d\tau. \quad (7.75)$$

Інтеграл у лівій частині (7.75) є матричним елементом  $H_{ji}$ , а інтеграл у правій частині дорівнює  $\delta_{ji}$ ; тому рівняння (7.75) можна записати як

$$\sum_{i=1}^f (H_{ji} - E_k \delta_{ij}) a_i = 0. \quad (7.76)$$

Індекс  $j$  може набувати значень від 1 до  $f$ ; тому (7.76) є системою  $f$  лінійних алгебричних рівнянь:

$$\begin{aligned} (H_{11} - E_k) a_1 + H_{12} a_2 + \dots + H_{1f} a_f &= 0; \\ H_{21} a_1 + (H_{22} - E_k) a_2 + \dots + H_{2f} a_f &= 0; \\ \dots & \dots \\ H_{f1} a_1 + H_{f2} a_2 + \dots + (H_{ff} - E_k) a_f &= 0. \end{aligned} \quad (7.77)$$

Умовою існування розв'язків цієї системи рівнянь є рівність нулю визначника (детермінанта), складеного з коефіцієнтів при  $a_i$  (вікове рівняння):

$$\Delta(E_k) = \begin{vmatrix} H_{11} - E_k & H_{12} & \dots & H_{1f} \\ H_{21} & H_{22} - E_k & \dots & H_{2f} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{f1} & H_{f2} & \dots & H_{ff} - E_k \end{vmatrix} = 0.$$

Це рівняння є рівняння  $f$ -го степеня відносно  $E_k$ ; тому, розв'язавши його, знайдемо  $f$  коренів:  $E_{k1}, E_{k2}, \dots, E_{kf}$ . Це означає, що під дією збурення рівень  $E_k^{(0)}$  розщеплюється на  $f$  підрівнів. Це явище називається *зняттям виродження*. Деякі корені можуть бути кратними (збігатися), тоді виродження знімається не повністю.

Підставивши корінь  $E_{k1}$  у (7.77), дістанемо систему рівнянь

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

з якої можна знайти невідомі  $a_i^{(1)}$  через одну з них, наприклад через  $a_1^{(1)}$ . Після цього, підставивши значення коефіцієнтів  $a_i^{(1)}$  у (7.74), знайдемо хвильову функцію  $\Psi_{k1}$ , яка відповідає енергії підрівня  $E_{k1}$ :

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

Кореню  $E_{k2}$  відповідає хвильова функція

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

і т. д.

Невизначеність, пов'язана з тим, що коефіцієнти  $a_i^{(j)}$  визначено через невідомі величини  $a_1^{(j)}$ , усувається нормуванням функцій  $\Psi_{kj}$ .

## 7.5. Дисперсійні сили ван дер Ваальса

У рідинах, газах, молекулярних кристалах між електронейтральними атомами (молекулами) діють сили взаємного притягання, які називаються *міжмолекулярними силами ван дер Ваальса*. Їх поділяють на *орієнтаційні* та *індукційні* сили, пов'я-

зані з наявністю атомних електродипольних моментів, і дисперсійні сили, що діють між атомами (молекулами), електродипольні моменти яких в основному стані дорівнюють нулю:

$$\langle \vec{d} \rangle_0 = \int \Psi_0^*(\vec{r}) \vec{d} \Psi_0(\vec{r}) dV = 0, \quad (7.78)$$

де  $\vec{d} = -e\vec{r}$  — оператор електродипольного моменту;  $\vec{r}$  — радіус-вектор оптичного електрона атома;  $\Psi_0(\vec{r})$  — хвильова функція атома в основному стані.

Дисперсійні сили ван дер Ваальса пояснюються взаємодією миттєвих взаємно корельованих електродипольних моментів атомів, а їх розрахунок ґрунтується на застосуванні методів квантової механіки: дисперсійні сили виникають у другому наближенні теорії збурень при врахуванні оператора електродиполь-дипольної міжатомної взаємодії.

Розглянемо два електронейтральних атоми на відстані  $R$  один від одного. Їхні хвильові функції в основному та збудженому станах позначимо як  $\Psi_0(\vec{r}_1)$ ,  $\Psi_0(\vec{r}_2)$  і  $\Psi_{n_1}(\vec{r}_1)$ ,  $\Psi_{n_2}(\vec{r}_2)$  а оператори електродипольних моментів — як  $\vec{d}_1 = -e\vec{r}_1$ ,  $\vec{d}_2 = -e\vec{r}_2$ .

У нульовому наближенні, коли міжатомна взаємодія не враховується, енергія системи двох атомів в основному стані

$$E^{(0)} = 2E_0^{(0)}, \quad (7.79)$$

а хвильова функція (без урахування принципу тотожності) визначається добутком

$$\Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_0(\vec{r}_1) \Psi_0(\vec{r}_2). \quad (7.80)$$

Урахуємо тепер електростатичну взаємодію між атомами та знайдемо поправки до енергії системи.

У зв'язку з електронейтральністю атомів оператором міжатомної взаємодії будемо вважати оператор диполь-дипольної взаємодії. Спочатку встановимо вигляд цього оператора.

Електричний диполь, який знаходиться у початку координат і має електродипольний момент  $\vec{d}$ , створює у точці з радіусом-вектором  $\vec{R}$  електричне поле, потенціал якого

$$\varphi(\vec{R}) = \frac{\vec{d}\vec{R}}{4\pi\epsilon_0 R^3},$$

а напруженість

$$\mathcal{E}(\vec{R}) = -\nabla_R \varphi(\vec{R}) = -\frac{\vec{d}}{4\pi\epsilon_0 R^3} + 3\frac{(\vec{d}\vec{R})\vec{R}}{4\pi\epsilon_0 R^5};$$

тому оператор диполь-дипольної взаємодії, тобто взаємодії диполя  $\vec{d}_1$  з електричним полем диполя  $\vec{d}_2$ , має вигляд

$$\hat{V} = -\vec{d}_1 \vec{\mathcal{E}}_2 = \frac{\vec{d}_1 \vec{d}_2}{4\pi\epsilon_0 R^3} - 3 \frac{(\vec{d}_1 \vec{R})(\vec{d}_2 \vec{R})}{4\pi\epsilon_0 R^5}. \quad (7.81)$$

На підставі (7.80), (7.81) поправка  $E^{(1)}$  до енергії системи двох атомів у першому наближенні теорії збурень згідно з (7.49) запишеться як

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int \Psi_0^{(0)*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{V} \Psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dv_1 dv_2 = \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{R^3} \langle \vec{d}_1 \rangle_0 \langle \vec{d}_2 \rangle_0 - \frac{3}{R^5} \langle (\vec{d}_1)_0 \vec{R} \rangle \langle (\vec{d}_2)_0 \vec{R} \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (7.82)$$

Оскільки відповідно до (7.78)  $\langle \vec{d}_1 \rangle_0 = \langle \vec{d}_2 \rangle_0 = 0$ , робимо висновок, що  $E^{(1)} = 0$ .

Обчислимо тепер поправку до енергії у другому наближенні теорії збурень. Формулу (7.52) у цьому разі запишемо як

$$E^{(2)} = \sum_n \frac{|V_{0n}|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}}, \quad (7.83)$$

де

$$V_{0n} = \int \Psi_0^{(0)*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{V} \Psi_n^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dv_1 dv_2; \quad (7.84)$$

$$\Psi_n^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{n_1}(\vec{r}_1) \Psi_{n_2}(\vec{r}_2); \quad (7.85)$$

$$E_n^{(0)} = E_{n_1}^{(0)} + E_{n_2}^{(0)}. \quad (7.86)$$

Ураховуючи (7.79), (7.80) та (7.84) — (7.86), дістаємо

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_{n_1, n_2} \frac{1}{2E_0^{(0)} - E_{n_1}^{(0)} - E_{n_2}^{(0)}} \times \\ &\times \left| \frac{(\vec{d}_1)_{0n_1} (\vec{d}_2)_{0n_2}}{4\pi\epsilon_0 R^3} - 3 \frac{[(\vec{d}_1)_{0n_1} \vec{R}][(\vec{d}_2)_{0n_2} \vec{R}]}{4\pi\epsilon_0 R^5} \right|^2, \end{aligned} \quad (7.87)$$

де

$$(\vec{d}_i)_{0n_i} = \int \Psi_0^*(\vec{r}_i) \vec{d}_i \Psi_{n_i}(\vec{r}_i) dv_i.$$

Енергія основного стану атома  $E_0^{(0)}$  менша від енергії збуджених станів  $E_{n_1}^{(0)}, E_{n_2}^{(0)}$ ; тому  $2E_0^{(0)} - E_{n_1}^{(0)} - E_{n_2}^{(0)} < 0$  і (7.87) можна

записати у вигляді

$$E^{(2)} = U(R) = -\frac{A}{R^6}, \quad (7.88)$$

де

$$A = \sum_{n_1, n_2} \frac{1/(4\pi\epsilon_0)}{E_{n_1}^{(0)} - E_{n_2}^{(0)} - 2E_0^{(0)}} \times \\ \times \left| (\bar{d}_1)_{0n_1} (\bar{d}_2)_{0n_2} - \frac{3}{R^2} [(\bar{d}_1)_{0n_1} \bar{R}] [(\bar{d}_2)_{0n_2} \bar{R}] \right|^2. \quad (7.89)$$

Таким чином, енергія системи двох атомів, які в основному стані не мають електричеських моментів та знаходяться на відстані  $R \gg a$  ( $a$  — розмір атома) один від одного, визначається як

$$E = 2E_0^{(0)} - \frac{A}{R^6}.$$

Енергія

$$U(R) = -\frac{A}{R^6} \quad (7.90)$$

є енергією вандерваальсьської взаємодії. Нехтуючи слабкою залежністю  $A$  від  $R$  (див. (7.89)), можна вважати, що

$$U(R) \approx -\frac{1}{R^6}.$$

## Розділ 8

# СИСТЕМИ ТОТОЖНИХ ЧАСТИНОК

---

### 8.1. Принцип тотожності. Симетричні та антисиметричні стани

Існують квантові системи, що складаються з однакових (одного сорту) мікрочастинок. До таких систем належать, наприклад, електрони в атомі або кристалі, протони або нейтрони в атомному ядрі, фотони з однаковим значенням частоти  $\omega$  і хвильового вектора  $\vec{k}$  тощо. У зв'язку з цим виникає питання про ступінь їх однаковості, тотожності, нерозрізнюваності.

У класичній механіці, що вивчає рух макроскопічних тіл, немає абсолютно однакових (за розмірами, масою і т. д.) тіл; тому вони завжди розрізнюювані. Навіть ідеалізовані об'єкти класичної механіки — матеріальні точки — розрізнюювані, оскільки рухаються по індивідуальних траєкторіях, у кожний момент часу мають точні значення координат і можна простежити за рухом кожної з них.

У квантовій механіці ситуація інша. Внаслідок хвильових властивостей мікрочастинок, відсутності траєкторій та перекриття хвильових функцій неможливо простежити за рухом кожної з частинок системи; тому, виявивши у деякій точці простору одну з них, можна було б установити, яка саме це частинка (її «номер») лише за індивідуальними ознаками. У разі відсутності таких ознак, тобто в разі абсолютної однаковості, тотожності частинок, це встановити взагалі неможливо. Априорі ми не можемо знати наперед, абсолютно однакові чи неоднакові, наприклад, електрони (за масою, електричним зарядом, спіном тощо). Лише дослідні дані дають змогу дати відповідь на це питання, але не стосовно безпосереднього вимірювання указаних величин, оскільки будь-яке вимірювання не є абсолютно точним.

Виявляється, що розрізнюваність чи нерозрізнюваність мікрочастинок одного сорту істотно впливає на властивості їхніх систем. Системи тотожних нерозрізнюваних мікрочастинок мають властивості, які не існують у класичній механіці; тому розглянемо їх детальніше.

Нехай система, що складається з  $N$  однакових (тотожних, нерозрізнюваних) мікрочастинок, знаходиться у квантовому стані з хвильовою функцією

$$\Psi = \Psi(1, 2, \dots, i, j, \dots, N), \quad (8.1)$$

де числа означають сукупності координат, включаючи спінові змінні відповідних частинок.

Якщо мікрочастинок тотожні (нерозрізнювані), то можна стверджувати, що взаємна перестановка двох довільних частинок (взаємозаміна їхніх координат та спінових змінних, але не квантових чисел) не змінює квантового стану системи. Це твердження називається *принципом тотожності*. Іншими словами, система, а отже, її гамільтоніан мають бути інваріантними щодо операції взаємної перестановки частинок. Це відповідає означенню симетрії системи (див. п. 3.6). Щоб з'ясувати наслідки, які випливають з переставної симетрії, введемо оператор перестановок  $\hat{P}_{ij}$ , під дією якого у хвильовій функції (8.1) відбувається взаємна перестановка координат  $i$ -ї та  $j$ -ї частинок:

$$\hat{P}_{ij}\Psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = \Psi(\dots, j, \dots, i, \dots). \quad (8.2)$$

З інваріантності гамільтоніана щодо перестановок випливає комутація операторів  $\hat{P}$  і  $\hat{H}$  (індекси  $i, j$  надалі не вказуються), тобто

$$\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}. \quad (8.3)$$

Це, у свою чергу, означає, що оператори  $\hat{P}$  та  $\hat{H}$  мають спільні власні функції (див. п. 2.5), тобто хвильова функція  $\Psi$  (власна функція оператора  $\hat{H}$ ) має бути власною функцією оператора  $\hat{P}$ :

$$\hat{P}\Psi = \lambda\Psi, \quad (8.4)$$

де  $\lambda$  — власне значення оператора  $\hat{P}$ .

Неважко зрозуміти, що

$$\hat{P}^2\Psi = \lambda^2\Psi = \Psi;$$

тому  $\lambda^2 = 1, \lambda = \pm 1$ .

Хвильова функція, яка при перестановці частинок не змінює знака ( $\lambda = 1$ ), називається *симетричною* ( $\Psi_s$ ), а хвильова функція, яка змінює знак ( $\lambda = -1$ ), — *антисиметричною* ( $\Psi_a$ ), тобто

$$\hat{P}\Psi_s = \Psi_s, \lambda = 1; \hat{P}\Psi_a = -\Psi_a, \lambda = -1. \quad (8.5)$$

Із (8.3) випливає також закон збереження власного значення оператора  $\hat{P}$ , то бто значення  $\lambda$  або типу симетрії квантового стану  $\Psi$ . Це означає, що всі мікрочастинок у природі поділяються



на два класи. До одного з них належать мікрочастинки, системи яких описуються завжди симетричними хвильовими функціями, а до іншого — частинки, системи яких завжди описуються антисиметричними хвильовими функціями.

Частинки, системи яких описуються симетричними хвильовими функціями, дістали назву *бозонів*, а частинки, системи яких описуються антисиметричними хвильовими функціями, називаються *ферміонами*. До бозонів належать частинки з цілим спіном ( $l_s = 0, 1, 2, \dots$ ), а до ферміонів — частинки з напівцілим спіном ( $l_s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ ). Бозонами є фотони ( $l_s = 1$ ), піони ( $l_s = 0$ ), каони ( $l_s = 0$ ) і т. д., ферміонами — електрони ( $l_s = \frac{1}{2}$ ), протони ( $l_s = \frac{1}{2}$ ), нейтрони ( $l_s = \frac{1}{2}$ ) та інші частинки.

У системі з дуже великим числом частинок діють статистичні закони. До систем бозонів застосовний розподіл Бозе — Ейнштейна

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} - 1}, \quad (8.6)$$

а до систем ферміонів — розподіл Фермі — Дірака

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1}. \quad (8.7)$$

У формулах (8.6), (8.7)  $\langle n \rangle$  — середня кількість частинок у квантовому стані з кінетичною енергією  $\epsilon$ ;  $\mu$  — хімічний потенціал;  $k$  — стала Больцмана;  $T$  — температура.

## 8.2. Хвильові функції систем бозонів і ферміонів. Принцип Паулі

У розрахунках, що стосуються систем бозонів та ферміонів, потрібно знати явний вигляд хвильових функцій  $\Psi_s$  і  $\Psi_a$ . Знайдемо їх для випадку слабко взаємодіючих між собою частинок, коли в нульовому наближенні взаємодією можна знехтувати та вважати, що вони знаходяться в індивідуальних одночастинкових станах  $\Psi_{n_i}(i)$ . Тут аргумент  $i$  означає координати (включаючи спінову координату  $L_s$ ), а  $n_i$  — набір квантових чисел (включаючи квантове число  $m_s$ ).

Розглянемо спочатку систему двох частинок. Позначимо їх гамільтоніани як  $\hat{H}(1)$ ,  $\hat{H}(2)$ , хвильові функції — як  $\Psi_{n_1}(1)$ ,

$\Psi_{n_2}(2)$ , а рівні енергії — як  $E_1, E_2$ . Тоді рівняння Шредінгера для них запишуться у вигляді

$$\begin{aligned}\hat{H}(1)\Psi_{n_1}(1) &= E_1\Psi_{n_1}(1); \\ \hat{H}(2)\Psi_{n_2}(2) &= E_2\Psi_{n_2}(2).\end{aligned}\quad (8.8)$$

Будемо вважати, що розв'язки рівнянь (8.8) відомо.

Гамільтоніан системи двох частинок при нехтуванні взаємодією має вигляд

$$\hat{H}(1,2) = \hat{H}(1) + \hat{H}(2), \quad (8.9)$$

енергія

$$E = E_1 + E_2, \quad (8.10)$$

а рівняння Шредінгера запишеться як

$$\hat{H}(1,2)\Psi(1,2) = E\Psi(1,2), \quad (8.11)$$

або

$$[\hat{H}(1) + \hat{H}(2)]\Psi(1,2) = (E_1 + E_2)\Psi(1,2). \quad (8.12)$$

Ураховуючи (8.8), легко переконатися, що рівняння (8.12) задовольняється хвильовою функцією

$$\Psi(1,2) = \Psi_{n_1}(1)\Psi_{n_2}(2). \quad (8.13)$$

Згідно з принципом тотожності взаємна перестановка частинок не змінює стану системи, тому хвильова функція

$$\Psi(2,1) = \Psi_{n_1}(2)\Psi_{n_2}(1) \quad (8.14)$$

теж є розв'язком рівняння Шредінгера (8.12). У цьому можна переконатися, підставивши в рівняння (8.12) хвильову функцію  $\Psi(2,1)$  і врахувавши, що

$$\begin{aligned}\hat{H}(1)\Psi_{n_2}(1) &= E_2\Psi_{n_2}(1); \\ \hat{H}(2)\Psi_{n_1}(2) &= E_1\Psi_{n_1}(2).\end{aligned}\quad (8.15)$$

Загальний розв'язок рівняння (8.11) має бути симетричною (для бозонів) або антисиметричною (для ферміонів) лінійною комбінацією розв'язків (8.13), (8.14). Такі комбінації мають вигляд

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\Psi(1,2) + \Psi(2,1)\} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\Psi_{n_1}(1)\Psi_{n_2}(2) + \Psi_{n_1}(2)\Psi_{n_2}(1)\}; \quad (8.16)$$

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\Psi(1,2) - \Psi(2,1)\} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\Psi_{n_1}(1)\Psi_{n_2}(2) - \Psi_{n_1}(2)\Psi_{n_2}(1)\}. \quad (8.17)$$

Ввівши оператор перестановок  $\hat{P}_v$ , функції (8.16) та (8.17) можна записати як

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2!}} \sum_{v=0}^1 \hat{P}_v \Psi_{n_1}(1) \Psi_{n_2}(2); \quad (8.18)$$

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2!}} \sum_{v=0}^1 (-1)^v \hat{P}_v \Psi_{n_1}(1) \Psi_{n_2}(2), \quad (8.19)$$

де

$$\hat{P}_0 \Psi_{n_1}(1) \Psi_{n_2}(2) = \Psi_{n_1}(1) \Psi_{n_2}(2);$$

$$\hat{P}_1 \Psi_{n_1}(1) \Psi_{n_2}(2) = \Psi_{n_1}(2) \Psi_{n_2}(1).$$

Формули (8.18), (8.19) легко узагальнюються на випадок системи з  $N$  частинок:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_v \hat{P}_v \Psi_{n_1}(1) \Psi_{n_2}(2) \dots \Psi_{n_N}(N); \quad (8.20)$$

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_v (-1)^v \hat{P}_v \Psi_{n_1}(1) \Psi_{n_2}(2) \dots \Psi_{n_N}(N). \quad (8.21)$$

Тут сума по  $v$  означає підсумовування за всіма можливими перестановками ( $\hat{P}_0 = 1$ ), тобто праві частини містять  $N!$  доданків. Множник  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  є нормувальним. Функції (8.20), (8.21) і є хвильовими функціями систем бозонів ( $\Psi_s$ ) та ферміонів ( $\Psi_a$ ) у нульовому наближенні при нехтуванні взаємодією між частинками.

Хвильову функцію ферміонів (8.21) можна записати також у вигляді визначника

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{n_1}(1) & \Psi_{n_1}(2) & \dots & \Psi_{n_1}(N) \\ \Psi_{n_2}(1) & \Psi_{n_2}(2) & \dots & \Psi_{n_2}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{n_N}(1) & \Psi_{n_N}(2) & \dots & \Psi_{n_N}(N) \end{vmatrix}. \quad (8.22)$$

Із (8.22) випливає важливий наслідок. Припустимо, що  $n_1 = n_2$ , тобто два ферміони знаходяться в одному й тому самому квантовому стані. Тоді у визначнику збігатимуться перший і другий рядки, тобто визначник дорівнюватиме нулю. Рівність нулю хвильової функції означає, що відповідного квантового стану системи не існує.

Таким чином, у системі ферміонів в одночастинковому квантовому стані може знаходитися лише один ферміон. У цьому

полягає *принцип Паулі*, сформульований В. Паулі (1925 р.) спочатку для електронів атома, а пізніше поширений на всі ферміони. Більш строге формулювання принципу Паулі, яке враховує особливу роль вимірювання, має такий вигляд: імовірність виявити при вимірюваннях у системі ферміонів дві частинки з однаковими значеннями всіх квантових чисел дорівнює нулю.

Принцип Паулі — один із фундаментальних принципів квантової механіки. Він відіграє важливу роль при поясненні структури електронних оболонок атомів та молекул, атомних і молекулярних спектрів, у квантовій теорії твердого тіла й атомного ядра і т. д. Ми обґрунтували принцип Паулі на основі хвильової функції ферміонів нульового наближення (8.22). Можна показати, що він впливає також із хвильової функції системи ферміонів, записаної у загальному вигляді.

### 8.3. Атом гелію. Парателій та ортогелій

Ще одним важливим наслідком тотожності мікрочастинок одного сорту є *обмінна взаємодія*, якою пояснюються деякі особливості атомних спектрів, природа сил хімічної взаємодії, феромагнетизм і т. д. Розглянемо її на прикладі електронів атома гелію.

Атом гелію складається з ядра ( $Z = 2$ ) та двох електронів. Маса ядра набагато більша від маси електронів; тому можна вважати, що воно нерухоме, і розглядати систему двох електронів у кулонівському полі ядра.

Електрони є ферміонами, тому їхня хвильова функція має бути антисиметричною ( $\Psi_a$ ). З урахуванням спіну, але без урахування спин-орбітальної взаємодії, її можна записати як добуток координатної хвильової функції  $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  та спінової функції:

$$\chi_{m_1 m_2}(L_{z1}, L_{z2}) \equiv \chi_{m_1 m_2}(1, 2), \quad (8.23)$$

тобто

$$\Psi_a = \Phi \chi = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(L_{z1}, L_{z2}).$$

Антисиметричність добутку  $\Phi \chi$  можна забезпечити двома способами:

$$\Psi_a = \begin{cases} \Phi_s \chi_a; \\ \Phi_a \chi_s. \end{cases} \quad (8.24)$$

Розглянемо спочатку спінові функції  $\chi_s, \chi_a$ . Без урахування взаємодії між власними магнітними моментами електронів

(спін-спінової взаємодії) спінова функція (8.23) записується як добуток одноелектронних спінових функцій:

$$\chi_{m_{s1}m_{s2}}(1, 2) = \chi_{m_{s1}}(1)\chi_{m_{s2}}(2). \quad (8.25)$$

Тоді симетричну спінову функцію  $\chi_s$  можна записати трьома способами:

$$\chi_s^{(1)} = \chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2); \quad (8.26a)$$

$$\chi_s^{(2)} = \chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2); \quad (8.26б)$$

$$\chi_s^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}(2)\chi_{\frac{1}{2}}(1) \right\}. \quad (8.26в)$$

В усіх трьох випадках спіни електронів паралельні, а сумарний спін дорівнює одиниці, тобто  $\hbar$ , але у випадку (8.26a) сумарний спін орієнтований вздовж осі  $z$ , у випадку (8.26б) — проти осі  $z$ , а у випадку (8.26в) — перпендикулярно до осі  $z$ .

Антисиметрична спінова функція може бути записана одним способом:

$$\chi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}(2)\chi_{\frac{1}{2}}(1) \right\}. \quad (8.27)$$

У цьому разі спіни електронів антипаралельні, а сумарний спін дорівнює нулю.

Ураховуючи нормування одноелектронних спінових функцій (див. п. 6.2), неважко переконатися, що спінові функції (8.26), (8.27) теж нормовані на одиницю:

$$\sum_{L_{sz1}, L_{sz2}} \chi_s^+(L_{sz1}, L_{sz2}) \chi_s(L_{sz1}, L_{sz2}) = 1. \quad (8.28)$$

Тут слід брати або обидва індекси  $s$ , або обидва індекси  $a$ .

Таким чином, усі стани атома гелію поділяються на два класи. До першого належать стани з паралельними спінами електронів, вони називаються *станами ортогелію (ортостанами)*; а до другого — стани з антипаралельними спінами, які називаються *станами парагелію (парастанами)*.

Під дією спін-орбітальної та спін-спінової взаємодій рівні енергії ортогелію розщеплюються на три підрівні відповідно до трьох значень проекції повного спіну, тобто вони *триплетні (потрійні)*. Рівні енергії парагелію залишаються *синглетними (одинарними)*.

Квантові переходи між рівнями орто- і парагелію заборонені (*заборона інтеркомбінацій*) правилами відбору (див. п. 11.4); тому

спектральні лінії ортогелію триплетні, а спектральні лінії парагелію синглетні. На цій підставі після відкриття гелію при дослідженні спектрів сонячних протуберанців (1868 р.) висловлювалась думка, що гелій є сумішшю двох елементів, яка пізніше була спростована. Зауважимо, що перехід гелію зі стану ортогелію у стан парагелію або навпаки пов'язаний з переорієнтацією спіну одного з електронів атома. Світло не може спричинювати такої переорієнтації, оскільки слабо взаємодіє з власним магнітним моментом електрона. Проте при бомбардуванні гелію пучком електронів один з електронів атома може замінитись електроном пучка з антипаралельним спіном. Тому природний гелій складається з атомів, частина яких знаходиться у стані ортогелію, а частина — у стані парагелію.

#### 8.4. Обмінна взаємодія електронів

Перейдемо до визначення енергії атома гелію, тобто енергії системи його електронів у полі ядра. Оператор Гамільтона без урахування спин-орбітальної та спин-спінової взаємодії має вигляд

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}. \quad (8.29)$$

Перший і третій доданки — оператори кінетичної енергії електронів, другий та четвертий — оператори потенціальної енергії електронів у електростатичному полі ядра ( $Z = 2$ ), а останній доданок — оператор енергії кулонівської взаємодії електронів між собою.

Формально перші два доданки у (8.29) є гамільтоніаном одного електрона воднеподібного іона, а третій і четвертий доданки — гамільтоніаном другого електрона воднеподібного іона; тому можна записати

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{вод}}(\vec{r}_1) + \hat{H}_{\text{вод}}(\vec{r}_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} = \hat{H}_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \hat{V}.$$

Оператор

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{вод}}(\vec{r}_1) + \hat{H}_{\text{вод}}(\vec{r}_2)$$

будемо розглядати як гамільтоніан нульового наближення, а оператор

$$\hat{V} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (8.30)$$

як оператор збурення.

У нульовому наближенні теорії збурень ( $\hat{V} = 0$ ) електрони розглядаються як невзаємодіючі електрони двох воднеподіб-

них іонів. Припустимо, що вони знаходяться у квантових станах  $\Psi_{n_1}(\vec{r}_1)$  та  $\Psi_{n_2}(\vec{r}_2)$  з енергією (енергія електронів воднеподібних іонів)

$$E_n = -\frac{13,55Z^2}{n^2} \text{ eB}; \quad E_k = -\frac{13,55Z^2}{k^2} \text{ eB}. \quad (8.31)$$

Індексми  $n_1$  і  $n_2$  позначено трійки квантових чисел:  $n_1 = (n, l_1, m_1)$ ,  $n_2 = (k, l_2, m_2)$ .

Якщо електрони розглядати як систему тотожних частинок, то її енергія у нульовому наближенні має вигляд суми:

$$E^{(0)} = E_n + E_k, \quad (8.32)$$

а хвильова функція — вигляд (8.26), тобто

$$\Psi_a = \Phi_s \chi_a, \quad (8.33)$$

причому спінова функція  $\chi$  виражається формулами (8.26), (8.27), а координатна функція  $\Phi$  — формулами (8.16), (8.17), тобто

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{n_1}(\vec{r}_1) \Psi_{n_2}(\vec{r}_2) \pm \Psi_{n_1}(\vec{r}_2) \Psi_{n_2}(\vec{r}_1) \} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_1 \pm \Psi_2 \}. \quad (8.34)$$

Знайдемо тепер поправку до енергії у першому наближенні теорії збурень. Згідно з (7.49) вона дорівнює діагональному матричному елементу оператора збурення  $\hat{V}$ , обчисленому за допомогою хвильової функції нульового наближення, тобто при врахуванні (8.33):

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \sum_{L_{sz1}, L_{sz2}} \int \Phi_s^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_a^+(L_{sz1}, L_{sz2}) \hat{V} \times \\ &\quad \times \Phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_a(L_{sz1}, L_{sz2}) dv_1 dv_2 = \\ &= \int \Phi_s^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{V} \Phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dv_1 dv_2. \end{aligned} \quad (8.35)$$

Тут ураховано також, що оператор  $\hat{V}$  від спінових змінних не залежить, і використано умову нормування спінових функцій (8.28).

При підстановці (8.34) у (8.35) матимемо суму інтегралів

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{1}{2} \int \Psi_1^* \hat{V} \Psi_2 dv_1 dv_2 \pm \frac{1}{2} \int \Psi_1^* \hat{V} \Psi_2 dv_1 dv_2 \pm \\ &\quad \pm \frac{1}{2} \int \Psi_2^* \hat{V} \Psi_1 dv_1 dv_2 + \frac{1}{2} \int \Psi_2^* \hat{V} \Psi_2 dv_1 dv_2. \end{aligned}$$

Функція  $\Psi_2$  утворюється з функції  $\Psi_1$  перестановкою частинок (координат); тому останній інтеграл відрізняється від першого лише позначенням змінних інтегрування ( $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$ ), внаслідок чого ці інтеграли мають однакові значення. З цієї самої причини однакові значення мають другий та третій інтеграл. Таким чином, можна записати

$$E^{(1)} = \int \Psi_1^* \hat{V} \Psi_1 dv_1 dv_1 \pm \int \Psi_1^* \hat{V} \Psi_2 dv_1 dv_2 = K \pm A. \quad (8.36)$$

З'ясуємо фізичний зміст інтегралів  $K$  і  $A$ . Спочатку зазначимо, що сума  $K \pm A$  є середнім значенням енергії електростатичної (кулонівської) взаємодії між електронами, обчисленої за правилами квантової механіки, тобто з урахуванням об'ємного розподілу заряду («розмазування» внаслідок руху) та принципу тотожності.

На підставі (8.30) і (8.34) можна записати

$$\begin{aligned} K &= K(n_1, n_2) = \\ &= \int \frac{[-e\Psi_{n_1}^*(\vec{r}_1)\Psi_{n_1}(\vec{r}_1)][-e\Psi_{n_2}^*(\vec{r}_2)\Psi_{n_2}(\vec{r}_2)]}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_1 dv_2 = \\ &= \int \frac{\rho_{n_1}(\vec{r}_{n_1})\rho_{n_2}(\vec{r}_{n_2})}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_1 dv_2. \end{aligned} \quad (8.37)$$

Величини  $\rho_{n_1}(\vec{r}_1) = -e|\Psi_{n_1}(\vec{r}_1)|^2$ ,  $\rho_{n_2}(\vec{r}_2) = -e|\Psi_{n_2}(\vec{r}_2)|^2$  є густинами електричного заряду електронів, які знаходяться у квантових станах  $\Psi_{n_1}(\vec{r}_1)$ ,  $\Psi_{n_2}(\vec{r}_2)$ . Тому інтеграл  $K(n_1, n_2)$  є частиною енергії кулонівської взаємодії електронів, що не враховує їх тотожності. Інтеграл  $K(n_1, n_2)$  називається *кулонівським*.

Інтеграл  $A$  має вигляд

$$\begin{aligned} A &= A(n_1, n_2) = \\ &= \int \frac{[-e\Psi_{n_1}^*(\vec{r}_1)\Psi_{n_2}(\vec{r}_1)][-e\Psi_{n_2}^*(\vec{r}_2)\Psi_{n_1}(\vec{r}_2)]}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_1 dv_2 = \\ &= \int \frac{\rho_{n_1 n_2}(\vec{r}_1)\rho_{n_2 n_1}(\vec{r}_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dv_1 dv_2. \end{aligned} \quad (8.38)$$

Він є енергією кулонівської взаємодії електронів, що виникає завдяки їх тотожності, і називається *обмінним інтегралом*, або *інтегралом обмінної взаємодії*. Така його назва виникла у зв'язку з тим, що величини

$$\rho_{n_1 n_2}(\vec{r}_1) = -e\Psi_{n_1}^*(\vec{r}_1)\Psi_{n_2}(\vec{r}_1);$$



$$\rho_{n_2 n_1}(\bar{r}_2) = -e \Psi_{n_2}^*(\bar{r}_2) \Psi_{n_1}(\bar{r}_2)$$

формально можна розглядати як густини електричних зарядів електронів, кожен з яких частково перебуває у квантовому стані  $n_1$ , а частково — у квантовому стані  $n_2$ , тобто електрони ніби весь час обмінюються квантовими станами. Проте детальніший аналіз з урахуванням спінових змінних, на якому ми не зупиняємося, показує, що така інтерпретація обмінного інтеграла  $A$  є некоректною. Обмінна взаємодія — квантове явище, яке не має класичного аналога; тому його модель, що вимушено ґрунтується на поняттях класичної механіки, завжди неточна.

Із (8.32), (8.36) випливає, що енергія атома гелію

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = E_n + E_k + K(n_1, n_2) \pm A(n_1, n_2),$$

причому енергія парастанів ( $\Psi_a = \Phi_s \chi_a$ ) має вигляд

$$E_s = E_n + E_k + K(n_1, n_2) + A(n_1, n_2),$$

а енергія ортостанів ( $\Psi_a = \Phi_a \chi_s$ ) — вигляд

$$E_a = E_n + E_k + K(n_1, n_2) - A(n_1, n_2).$$

Хвильові функції воднеподібних іонів  $\Psi_{n_1}(\bar{r}_1)$ ,  $\Psi_{n_2}(\bar{r}_2)$  відомо, тому інтеграли  $K$  й  $A$  обчислюються. Обчислення, яких ми не торкаємося, показують, що  $K > 0$ ,  $A > 0$ ; тому  $E_s > E_a$ , тобто рівні енергії паргелію вищі, ніж відповідні рівні ортогелію. Це явище називається *обмінним розщепленням рівнів*, значення якого

$$E_s - E_a = \Delta E = 2A(n_1, n_2).$$

Якщо обидва електрони знаходяться у стані  $1s$ , тобто  $\Psi_{n_1}(\bar{r}_1) = \Psi_{1s}(\bar{r}_1) = \Psi_{100}(\bar{r}_1)$ ,  $\Psi_{n_2}(\bar{r}_2) = \Psi_{1s}(\bar{r}_2) = \Psi_{100}(\bar{r}_2)$ , то з (8.34) випливає, що  $\Phi_s \neq 0$ ,  $\Phi_a = 0$ ; тому основний стан атома гелію нерозщеплений і є станом паргелію з енергією

$$E_s(1s, 1s) = 2E_1 + K(1s, 1s) + A(1s, 1s).$$

Першому збудженому рівню енергії відповідають стани електронів  $1s$  та  $2s$ . У цьому разі  $\Phi_s \neq 0$ ,  $\Phi_a \neq 0$ ; тому рівень розщеплений з енергією пара- й ортостанів

$$E_s(1s, 2s) = E_1 + E_2 + K(1s, 2s) + A(1s, 2s);$$

$$E_a(1s, 2s) = E_1 + E_2 + K(1s, 2s) - A(1s, 2s).$$

Наступні рівні енергії визначаються станами електронів  $1s2p$ ,  $1s3s$ ,  $1s3p$ , оскільки рівень для станів  $2s2s$  знаходиться вище.



Рис. 20. Рівні енергії атома гелію

Схематично (без урахування тонкої структури) рівні енергії паргелію та ортогелію зображено на рис. 20. Стрілкою показано перехід, завдяки якому утворюється відома жовта лінія гелію (ортогелію,  $\lambda = 587,6$  нм), що має триплетну структуру.

## Розділ 9 БАГАТОЕЛЕКТРОННІ АТОМИ. МОЛЕКУЛА

---

### 9.1. Метод самоузгодженого поля Хартрі — Фока

Із попередніх розділів випливає, що задача про одноелектронний атом (іон) розв'язується точно, а задача про двоелектронний атом гелію (і гелієподібні іони  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ , ...) — лише наближено. Розрахунок багатоелектронного атома ( $Z > 2$ ) — ще складніша задача. У цьому разі стаціонарне рівняння Шредінгера без урахування спінових змінних має вигляд

$$\left\{ \sum_{i=1}^Z \left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i \neq j}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z), \quad (9.1)$$

де  $-\hbar^2 \Delta_i / (2m_0)$  — оператор кінетичної енергії  $i$ -го електрона;  $-Ze^2 / (4\pi\epsilon_0 r_i)$  — оператор взаємодії  $i$ -го електрона з ядром;  $e^2 / (4\pi\epsilon_0 r_{ik})$  — оператор взаємодії  $k$ -го та  $i$ -го електронів між собою.

Рівняння (9.1) є неоднорідним диференціальним рівнянням другого порядку з числом змінних  $n > 3Z = 6$ ; тому воно точно не розв'язується, у зв'язку з чим були розроблені методи його наближеного розв'язку (метод Хартрі — Фока, метод Томаса — Фермі та ін.). Для прикладу розглянемо у загальних рисах метод Хартрі — Фока, який має ще назву *методу самоузгодженого поля*.

Виділимо з числа  $Z$  електронів атома деякий  $k$ -й електрон ( $1 \leq k \leq N$ ). Він знаходиться у полі ядра і решти  $Z-1$  електронів, які перебувають у полі  $k$ -го електрона. У підсумку на  $k$ -й електрон діє поле інших електронів, скорельоване («підправлене»), у свою чергу, його полем. Це діюче поле має бути усереднене за координатами решти електронів, воно називається *самоузгодженим полем*.

У цьому наближенні кожен електрон атома знаходиться у центральному полі ядра та в центральному самоузгодженому

полі решти електронів; тому рівняння Шредінгера для  $k$ -го електрона можна записати у вигляді

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_k \Psi_k(\bar{r}_k) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} \Psi_k(\bar{r}_k) + V_k(\bar{r}_k) \Psi_k(\bar{r}_k) = E_k \Psi_k(\bar{r}_k), \quad (9.2)$$

де

$$V_k(\bar{r}_k) = \sum_{j \neq k} \overline{U_{jk}(r_{jk})} = \sum_{j \neq k} \int \Psi_j^*(\bar{r}_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \Psi_j(\bar{r}_j) d\tau_j \quad (9.3)$$

— енергія  $k$ -го електрона в самоузгодженому полі.

Оператор

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_k - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k}$$

є гамільтоніаном воднеподібного іона, тому рівняння (9.2) можна записати у вигляді

$$\{\hat{H}_k + V_k(\bar{r}_k) - E_k\} \Psi_k(\bar{r}_k) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, Z. \quad (9.4)$$

У цьому рівнянні невідомими, крім енергії  $E_k$ , є хвильова функція  $k$ -го електрона  $\Psi_k(\bar{r}_k)$ , а також хвильові функції  $\Psi_j(\bar{r}_j)$  решти електронів (вони фігурують згідно з (9.3) у доданку  $V_k(\bar{r}_k)$ ). Тому (9.4) є системою  $Z$  інтегродиференціальних нелінійних рівнянь, для розв'язку яких Д. Р. Хартрі застосував метод послідовних наближень.

У нульовому наближенні в (9.3) замість функцій  $\Psi_j(\bar{r}_j)$  підставляються  $Z-1$  ( $j \neq k$ ) хвильові функції воднеподібного іона  $\Psi_{1s}, \Psi_{2s}, \Psi_{2p}, \dots$ , внаслідок чого в нульовому наближенні дістанемо енергію  $Z$  електронів у полі інших електронів, тобто  $V_1^{(0)}(\bar{r}_1), V_2^{(0)}(\bar{r}_2), \dots, V_Z^{(0)}(\bar{r}_Z)$ . Підставивши ці значення енергії та енергії  $E_k^{(0)}$  в (9.4), матимемо  $Z$  незалежних рівнянь для хвильових функцій  $\Psi_k^{(1)}(\bar{r}_k)$  першого наближення:

$$\begin{aligned} [\hat{H}_1 + V_1^{(0)}(\bar{r}_1) - E_1^{(0)}] \Psi_1^{(1)}(\bar{r}_1) &= 0; \\ [\hat{H}_2 + V_2^{(0)}(\bar{r}_2) - E_2^{(0)}] \Psi_2^{(1)}(\bar{r}_2) &= 0; \end{aligned} \quad (9.5)$$

$$\dots$$

$$[\hat{H}_Z + V_Z^{(0)}(\bar{r}_Z) - E_Z^{(0)}] \Psi_Z^{(1)}(\bar{r}_Z) = 0.$$

Тут  $E_1^{(0)} = E_{1s}, E_2^{(0)} = E_{2s}$  і т.д.

Визначивши з рівнянь (9.5) функції  $\Psi_i^{(1)}(\bar{r}_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, Z$ ) і підставивши їх у (9.3), дістанемо нові значення енергії електронів  $V_k^{(1)}(\bar{r}_k)$  ( $k = 1, 2, \dots, Z$ ). Після підстановки набору  $V_k^{(1)}(\bar{r}_k)$  у (9.4)



Т а б л и ц я 1. Періодична система елементів Д. І. Менделєєва

| Періоди | Групи                       |                             |                             |                            |                               |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
|         | I                           | II                          | III                         | IV                         | V                             |
| 1       | H 1<br>1,0079<br>Гідроген   |                             |                             |                            |                               |
| 2       | Li 3<br>6,941<br>Літій      | Be 4<br>9,0122<br>Берилій   | B 5<br>10,811<br>Бор        | C 6<br>12,011<br>Карбон    | N 7<br>14,007<br>Нітроген     |
| 3       | Na 11<br>22,990<br>Натрій   | Mg 12<br>24,305<br>Магній   | Al 13<br>26,982<br>Алюміній | Si 14<br>28,086<br>Силіцій | P 15<br>30,974<br>Фосфор      |
| 4       | K 19<br>39,098<br>Калій     | Ca 20<br>40,08<br>Кальцій   | 21 Sc<br>44,956<br>Скандій  | 22 Ti<br>47,88<br>Титан    | 23 V<br>50,942<br>Ванадій     |
|         | 29 Cu<br>63,546<br>Купрум   | 30 Zn<br>65,39<br>Цинк      | Ga 31<br>69,72<br>Галій     | Ge 32<br>72,59<br>Германій | As 33<br>74,922<br>Арсен      |
| 5       | Rb 37<br>85,468<br>Рубідій  | Sr 38<br>87,62<br>Стронцій  | 39 Y<br>88,906<br>Ітрій     | 40 Zr<br>91,22<br>Цирконій | 41 Nb<br>92,906<br>Ніобій     |
|         | 47 Ag<br>107,87<br>Аргентум | 48 Cd<br>112,41<br>Кадмій   | In 49<br>114,82<br>Індій    | Sn 50<br>118,71<br>Станум  | Sb 51<br>121,75<br>Стибій     |
| 6       | Cs 55<br>132,91<br>Цезій    | Ba 56<br>137,33<br>Барій    | 57 *La<br>138,91<br>Лантан  | 72 Hf<br>178,49<br>Гафній  | 73 Ta<br>180,95<br>Тантал     |
|         | 79 Au<br>196,97<br>Аурум    | 80 Hg<br>200,59<br>Меркурій | Tl 81<br>204,38<br>Талій    | Pb 82<br>207,2<br>Плюмбум  | Bi 83<br>208,98<br>Бісмут     |
| 7       | Fr 87<br>[223]<br>Францій   | Ra 88<br>226,02<br>Радій    | 89 **Ac<br>[227]<br>Актиній | 104 Db<br>261,11<br>Дубній | 105 Jt<br>262,00<br>Джоліотій |

\*Лантанойди

|                           |                              |                            |                            |                            |                            |                              |
|---------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 58 Ce<br>140,12<br>Церій  | 59 Pr<br>140,91<br>Празеодим | 60 Nd<br>144,24<br>Неодим  | 61 Pm<br>[147]<br>Прометій | 62 Sm<br>150,36<br>Самарій | 63 Eu<br>151,96<br>Європій | 64 Gd<br>157,25<br>Гадоліній |
| 65 Tb<br>158,93<br>Тербій | 66 Dy<br>162,5<br>Диспрозій  | 67 Ho<br>164,93<br>Гольмій | 68 Er<br>167,26<br>Ербій   | 69 Tm<br>168,93<br>Тулій   | 70 Yt<br>173,04<br>Ітербій | 71 Lu<br>174,97<br>Лютецій   |

| Групи                           |                           |                            |                            |                              |  | Ряди |
|---------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|--|------|
| VI                              | VII                       | VIII                       |                            |                              |  |      |
|                                 |                           | He 2<br>4,0026<br>Гелій    |                            |                              |  | 1    |
| O 8<br>15,999<br>Оксиген        | F 9<br>18,998<br>Флуор    | Ne 10<br>20,179<br>Неон    |                            |                              |  | 2    |
| S 16<br>32,066<br>Сульфур       | Cl 17<br>35,453<br>Хлор   | Ar 18<br>39,948<br>Аргон   |                            |                              |  | 3    |
| 24 Cr<br>51,996<br>Хром         | 25 Mn<br>54,938<br>Манган | 26 Fe<br>55,847<br>Ферум   | 27 Co<br>58,93<br>Кобальт  | 28 Ni<br>58,69<br>Нікол      |  | 4    |
| Se 34<br>78,96<br>Селен         | Br 35<br>79,904<br>Бром   | Kr 36<br>83,80<br>Криптон  |                            |                              |  | 5    |
| 42 Mo<br>95,94<br>Молібден      | 43 Tc<br>[99]<br>Технецій | 44 Ru<br>101,07<br>Рутеній | 45 Rh<br>102,91<br>Родій   | 46 Pd<br>106,42<br>Паладій   |  | 6    |
| Te 52<br>127,6<br>Телур         | I 53<br>126,9<br>Іод      | Xe 54<br>131,29<br>Ксенон  |                            |                              |  | 7    |
| 74 W<br>183,85<br>Вольфрам      | 75 Re<br>186,21<br>Реній  | 76 Os<br>190,2<br>Осмій    | 77 Ir<br>192,22<br>Іридій  | 78 Pt<br>195,08<br>Платина   |  | 8    |
| Po 84<br>[209]<br>Полоній       | At 85<br>[210]<br>Астат   | Rn 86<br>[222]<br>Радон    |                            |                              |  | 9    |
| 106 Rf<br>263,12<br>Резерфордій | 107 Bh<br>Борій           | 108 Hn<br>265<br>Ганій     | 109 Mt<br>266<br>Майтнерій | 110 Uun<br>[272]<br>Унунілій |  | 10   |

\*\*Актиноїди

|                           |                               |                              |                            |                               |                            |                              |
|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 90 Th<br>232,04<br>Торій  | 91 Pr<br>[231]<br>Протактиній | 92 U<br>238,03<br>Уран       | 93 Np<br>[237]<br>Нептуній | 94 Pu<br>[242]<br>Плутоній    | 95 Am<br>[243]<br>Америцій | 96 Cm<br>[247]<br>Кюрій      |
| 97 Bk<br>[247]<br>Берклій | 98 Cf<br>[249]<br>Каліфоній   | 99 Es<br>[252]<br>Ейнштейній | 100 Fm<br>[257]<br>Фермій  | 101 Md<br>[258]<br>Менделевій | 102 No<br>[259]<br>Нобелій | 103 Lr<br>[260]<br>Лоуренсій |

взаємодії враховуються за допомогою додаткових правил (див. п. 9.3). Незважаючи на подібні недоліки, одноелектронне наближення досить ефективне при розгляді багатьох питань. Застосуємо його для обґрунтування періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва (табл. 1).

Нагадаємо спочатку, що при розміщенні елементів у порядку зростання електричного заряду атомного ядра (порядкового номера) спостерігається повторюваність хімічних властивостей, яка формулюється у вигляді *періодичного закону*: хімічні властивості елементів знаходяться у періодичній залежності від порядкового номера (заряду атомного ядра). У зв'язку з цим усю послідовність елементів можна поділити на періоди і розмістити один під одним так, щоб по вертикалі знаходилися елементи з однаковими властивостями, внаслідок чого утворюються групи та підгрупи (див. табл. 1). Пояснення періодичного закону, періодів, груп, підгруп і деяких інших питань — завдання квантової механіки (точніше, квантової хімії).

Нехай атом, що має  $Z$  електронів, знаходиться в основному стані, тобто у стані з мінімальною енергією. Розглянемо розподіл електронів за одноелектронними квантовими станами.

Енергія електрона залежить від квантових чисел  $n, l$ , а хвильова функція — від квантових чисел  $n, l, m, m_s$ ; тому рівень енергії  $E_{nl} \in 2(2l+1)$ -кратно виродженням, тобто йому відповідають  $2(2l+1)$  різних квантових станів. Таким чином, квантові числа  $n, l$  визначають як енергію електрона, так і сукупність квантових станів, яку надалі будемо називати *станом*.

У табл. 2 показано послідовність станів  $(n, l)$  відповідно до зростання найімовірнішої відстані електрона від ядра (згідно з п. 5.4).

Енергія станів зростає трохи в іншій послідовності у зв'язку з ефектами екранування та проникнення.

*Ефект екранування* полягає в тому, що внутрішні електрони своїм електричним полем екранують, послаблюють поле ядра, внаслідок чого на зовнішні електрони діє поле не повного заряду ядра  $Ze$ , а деякого зменшеного заряду  $Z^*e (Z^* < Z)$ , який називається *ефективним*. Ефект екранування зумовлює зростання енергії зовнішніх електронів.

*Ефект проникнення* обумовлений невизначеністю координати електрона, «розмазаністю» у просторі ймовірності його положення, внаслідок чого зовнішній електрон певний час перебуває поблизу ядра, а його енергія зменшується. Внутрішні електрони теж можуть проникати на периферію атома, але вони сильніше зв'язані з ядром і для них ефект проникнення менший.

У підсумку енергія станів  $(n, l)$  зростає із збільшенням суми  $n+l$ . Відповідну послідовність станів наведено в табл. 3. В ній



Таблиця 2. Послідовність станів відповідно до зростання найменшої відстані електрона від ядра

| n  | 3  |    | 4  |    | 5  |    |    | 6  |    |    |    | 7  |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|    | 1  | 2  | 0  | 1  | 2  | 3  | 0  | 1  | 2  | 3  | 4  | 0  | 1  | 2  | ... |     |    |    |    |    |    |    |    |    |
| l  | 0  | 0  | 1  | 0  | 1  | 2  | 3  | 0  | 1  | 2  | 3  | 4  | 0  | 1  | 2   | ... |    |    |    |    |    |    |    |    |
| nl | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p | 5d | 5f | 5g  | 6s  | 6p | 6d | 6f | 6g | 6h | 7s | 7p | 7d |

Таблиця 3. Послідовність станів у порядку зростання енергії електрона

|                  |    |    |    |    |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |    |
|------------------|----|----|----|----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|----|
| n+l              | 1  | 2  | 3  | 3  | 4  | 4  | 4   | 5  | 5  | 5   | 6  | 6  | 6   | 6  | 7  | 7   | 7  | 7  | 8   | 8  |    |    |
| nl               | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 4s | ~3d | 4p | 5s | ~4d | 5p | 6s | ~5d | 6p | 7s | ~6d | 7p | 8s | ~7d | 8p |    |    |
| l                | 0  | 0  | 1  | 0  | 1  | 0  | 2   | 1  | 0  | 2   | 1  | 0  | 3   | 2  | 1  | 0   | 3  | 2  | 1   | 0  | 3  | 2  |
| N <sub>max</sub> | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 2  | 10  | 6  | 2  | 10  | 6  | 2  | 14  | 10 | 6  | 2   | 14 | 10 | 6   | 2  | 14 | 10 |

$N_{\max}$  означає максимальне число електронів у відповідному стані, а знак  $\sim$  указує на близькі значення енергії станів.

Якщо атом знаходиться в основному стані, то табл. 3 дає змогу легко записати розподіл електронів за станами (*електронну формулу*, або *електронну конфігурацію*). Наприклад, електронна конфігурація атома натрію ( $Z = 11$ ) має вигляд  $[\text{Na}] : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  (верхні числа є числами електронів у відповідних станах).

Електронні конфігурації атомів майже всіх елементів наведено в табл. 4. В ній періоди відокремлено горизонтальними лініями, а квадратними дужками позначено електронні конфігурації атомів інертних газів.

Т а б л и ц я 4. Електронні формули атомів

| Атом   | Електронна формула | Атом   | Електронна формула  |
|--------|--------------------|--------|---------------------|
| 1. H   | $1s^1$             | 28. Ni | $4s^2 3d^8$         |
| 2. He  | $1s^2$             | 29. Cu | $4s^1 3d^{10}$      |
| 3. Li  | $1s^2 2s^1$        | 30. Zn | $4s^2 3d^{10}$      |
| 4. Be  | $1s^2 2s^2$        | 31. Ga | $4s^2 3d^{10} 4p^1$ |
| 5. B   | $1s^2 2s^2 2p^1$   | 32. Ge | $4s^2 3d^{10} 4p^2$ |
| 6. C   | $1s^2 2s^2 2p^2$   | 33. As | $4s^2 3d^{10} 4p^3$ |
| 7. N   | $1s^2 2s^2 2p^3$   | 34. Se | $4s^2 3d^{10} 4p^4$ |
| 8. O   | $1s^2 2s^2 2p^4$   | 35. Br | $4s^2 3d^{10} 4p^5$ |
| 9. F   | $1s^2 2s^2 2p^5$   | 36. Kr | $4s^2 3d^{10} 4p^6$ |
| 10. Ne | $1s^2 2s^2 2p^6$   | 37. Rb | $[\text{Kr}] 5s^1$  |
| 11. Na | $[\text{Ne}] 3s^1$ | 38. Sr | $5s^2$              |
| 12. Mg | $3s^2$             | 39. Y  | $5s^2 4d^1$         |
| 13. Al | $3s^2 3p^1$        | 40. Zr | $5s^2 4d^2$         |
| 14. Si | $3s^2 3p^2$        | 41. Nb | $5s^1 4d^4$         |
| 15. P  | $3s^2 3p^3$        | 42. Mo | $5s^1 4d^5$         |
| 16. S  | $3s^2 3p^4$        | 43. Tc | $5s^2 4d^5$         |
| 17. Cl | $3s^2 3p^5$        | 44. Ru | $5s^1 4d^7$         |
| 18. Ar | $3s^2 3p^6$        | 45. Rh | $5s^1 4d^8$         |
| 19. K  | $[\text{Ar}] 4s^1$ | 46. Pd | $4d^{10}$           |
| 20. Ca | $4s^2$             | 47. Ag | $5s^1 4d^{10}$      |
| 21. Sc | $4s^2 3d^1$        | 48. Cd | $5s^2 4d^{10}$      |
| 22. Ti | $4s^2 3d^2$        | 49. In | $5s^2 4d^{10} 5p^1$ |
| 23. V  | $4s^2 3d^3$        | 50. Sn | $5s^2 4d^{10} 5p^2$ |
| 24. Cr | $4s^1 3d^5$        | 51. Sb | $5s^2 4d^{10} 5p^3$ |
| 25. Mn | $4s^2 3d^5$        | 52. Te | $5s^2 4d^{10} 5p^4$ |
| 26. Fe | $4s^2 3d^6$        | 53. I  | $5s^2 4d^{10} 5p^5$ |
| 27. Co | $4s^2 3d^7$        | 54. Xe | $5s^2 4d^{10} 5p^6$ |

| Атом   | Електронна формула                                | Атом      | Електронна формула  |
|--------|---|-----------|---|
| 55. Cs | [Xe] 6s <sup>1</sup>                              | 80. Hg    | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup>                 |
| 56. Ba | 6s <sup>2</sup>                                   | 81. Tl    | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup> 6p <sup>1</sup> |
| 57. La | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>                   | 82. Pb    | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup> 6p <sup>2</sup> |
| 58. Ce | 6s <sup>2</sup> 4f <sup>2</sup>                   | 83. Bi    | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup> 6p <sup>3</sup> |
| 59. Pr | 6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>                   | 84. Po    | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup> 6p <sup>4</sup> |
| 60. Nd | 6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>                   | 85. At    | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup> 6p <sup>5</sup> |
| 61. Pm | 6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>                   | 86. Rn    | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup> 6p <sup>6</sup> |
| 62. Sm | 6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>                   | 87. Fr    | [Rn] 7s <sup>1</sup>  |
| 63. Eu | 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>                   | 88. Ra    | 7s <sup>2</sup>   |
| 64. Gd | 6s <sup>2</sup> 4f <sup>8</sup>                   | 89. Ac    | 7s <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup>                                   |
| 65. Tb | 6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>                   | 90. Th    | 7s <sup>2</sup> 6d <sup>2</sup>                                   |
| 66. Dy | 6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>                  | 91. Pa    | 7s <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 5f <sup>2</sup>                   |
| 67. Ho | 6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>                  | 92. U     | 7s <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 5f <sup>3</sup>                   |
| 68. Er | 6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>                  | 93. Np    | 7s <sup>2</sup> 5f <sup>5</sup>                                   |
| 69. Tm | 6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>                  | 94. Pu    | 7s <sup>2</sup> 5f <sup>6</sup>                                   |
| 70. Yb | 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>                  | 95. Am    | 7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup>                                   |
| 71. Lu | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup>  | 96. Cm    | 7s <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 5f <sup>7</sup>                   |
| 72. Hf | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>  | 97. Bk    | 7s <sup>2</sup> 5f <sup>9</sup>                                   |
| 73. Ta | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>3</sup> 4f <sup>14</sup>  | 98. Cf    | 7s <sup>2</sup> 5f <sup>10</sup>                                  |
| 74. W  | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>4</sup> 4f <sup>14</sup>  | 99. Es    | 7s <sup>2</sup> 5f <sup>11</sup>                                  |
| 75. Re | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>5</sup> 4f <sup>14</sup>  | 100. Fm   | 7s <sup>2</sup> 5f <sup>12</sup>                                  |
| 76. Os | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>6</sup> 4f <sup>14</sup>  | 101. Md   | 7s <sup>2</sup> 5f <sup>13</sup>                                  |
| 77. Ir | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>7</sup> 4f <sup>14</sup>  | 102. (No) | 7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup>                                  |
| 78. Pt | 6s <sup>2</sup> 5d <sup>8</sup> 4f <sup>14</sup>  | 103. Lr   | 7s <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 5f <sup>14</sup>                  |
| 79. Au | 6s <sup>1</sup> 5d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup> |           |   |

Сукупність станів з однаковим значення головного квантового числа  $n$  називається *електронною оболонкою*. Електронні оболонки позначаються літерами К ( $n=1$ ), L ( $n=2$ ), М ( $n=3$ ), N ( $n=4$ ), О ( $n=5$ ), Р ( $n=6$ ), Q ( $n=7$ ). Максимальні числа електронів в них дорівнюють  $2n^2$ , тобто 2 (К-оболонка), 8 (L-оболонка), 18 (М-оболонка) і т.д. Електрони у станах  $1s, 2s, 2p, \dots$  утворюють *підоболонки*.

Із табл. 4 випливає, що в атомах елементів з подібними хімічними властивостями зовнішні електрони утворюють однако-ві конфігурації. Наприклад, в атомах лужних металів (Li, Na, K, ...) зовнішні електрони знаходяться в  $s$ -станах, атоми галогідів

(F, Cl, Br, ...) мають по п'ять зовнішніх електронів у  $p$ -станах, атоми інертних газів (Ne, Ar, Kr, ...) — по 6 електронів в  $p$ -станах (крім гелію). Таким чином, основою періодичного закону є повторюваність у будові зовнішніми електронами однакових станів ( $s, p, \dots$ ).

*Періодом* називається сукупність елементів, розміщених у порядку зростання зарядів ядер атомів, що мають однакове значення головного квантового числа  $n$  зовнішніх електронів, яке дорівнює номеру періоду (за винятком паладію,  $Z = 46$ ). Числа елементів у періодах виражаються формулою  $2n^2$ , тобто числами електронних квантових станів.

Періодична система елементів Д. І. Менделєєва (див. табл. 1) має сім періодів (останній, сьомий, період незавершений). В атомах перших двох елементів кожного періоду зовнішні електрони заповнюють стани  $ns$ , а в атомах останніх шести елементів завершених періодів — стани  $np$ . Ці вісім елементів кожної групи утворюють вісім головних (А) підгруп. Отже, *головні підгрупи* складаються з елементів, розміщених у періодичній системі по вертикалі, атоми яких мають однакове число електронів на зовнішньому рівні, яке дорівнює номеру групи (за винятком гелію). Решта елементів утворюють побічні (В) підгрупи.

Головна підгрупа першої групи (IA) містить елементи, атоми яких мають один зовнішній електрон у стані  $ns$ :  $1s^1$  (H),  $2s^1$  (Li), ...,  $7s^1$  (Fr). Атоми головної підгрупи ІА мають два зовнішніх електрони у стані  $ns$ :  $2s^2$  (Be),  $3s^2$  (Mg), ...,  $7s^2$  (Ra). Головна підгрупа ІІА складається з атомів, що мають три зовнішніх електрони у стані  $ns^2 np^1$  від бору ( $2s^2 2p^1$ ) до талію ( $6s^2 6p^1$ ). Атоми підгрупи VІІА мають сім електронів у стані  $ns^2 np^5$  від фтору ( $2s^2 2p^5$ ) до астату ( $6s^2 6p^5$ ).

Для повнішого зображення електронної структури атомів користуються *квантовими комітками*. Вони зображають квантові стани за допомогою клітинок, розміщення яких по вертикалі (вздовж осі  $y$ ) відповідає значенням головного квантового числа  $n$ , а по горизонталі (вздовж осі  $x$ ) — значенням орбітального  $l$  і магнітного квантових чисел. Самі електрони зображаються стрілками, орієнтація яких (вгору-вниз) указує на значення квантового числа  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . На рис. 21 за допомогою

квантових комірок зображено електронні структури атомів оксигену (O) і карбону (C) в основному стані, атома карбону у збудженому стані ( $C^*$ ) та атома хлору (Cl) в основному стані.

Метод квантових комірок дає змогу унаочнити валентність атома відносно гідрогену. Вона визначається числом електронів з неспареними спінами. В атомі оксигену таких електронів два (див. рис. 21), тому оксиген двовалентний. В атомі карбону в основному

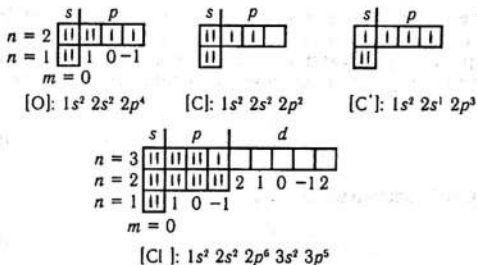


Рис. 21. Електронні формули і структури атомів оксигену, карбону та хлору

стані теж два неспарених спіни; отже, карбон може бути дво-валентним, наприклад у сполуці CO. Проте атом карбону при збудженні досить легко переходить у збуджений стан  $C^*$  з чотирма неспареними спінами (див. рис. 21), внаслідок чого характерна валентність карбону дорівнює чотирьом (сполуки  $CO_2$ ,  $CH_4$  і т. д.).

У шостому періоді (Cs — Rn) є група з 14 елементів — лантаноїдів, що мають дуже близькі хімічні властивості. У періодичній системі вони знаходяться після лантану (La,  $Z = 57$ ), починаючи з церію (Ce,  $Z = 58$ ) і закінчуючи лютецієм (Lu,  $Z = 71$ ). Близькість їхніх властивостей пояснюється тим, що всі вони мають два зовнішніх електрони, а різняться числом електронів на внутрішній підоболонці —  $4f$ .

Подібну групу утворюють у сьомому періоді *актиноїди*, які знаходяться після актинію (Ac,  $Z = 89$ ), починаючи з торію (Th,  $Z = 90$ ) та закінчуючи трансурановим елементом лоуренсієм (Lr,  $Z = 103$ ). Атоми актиноїдів мають по два зовнішніх електрони у стані  $7s$ , але різне число електронів на внутрішній підоболонці —  $5f$ .

### 9.3. Стани багатоелектронного атома.

#### Терми

У п. 8.3, 8.4 при аналізі атома гелію ми з'ясували, що його стан та енергія залежать як від електронної конфігурації, так і від сумарного спіну електронів (парагелій та ортогелій). Таким чином, характеризуючи стан багатоелектронного атома, слід урахувати (крім електронної структури) також спіни й орбітальні моменти імпульсів електронів, які утворюють повний механічний

момент електронної оболонки (*векторна модель атома*). Водночас можливими є два варіанти утворення повного моменту.

За першим варіантом спіни додаються зі спінами, а орбітальні моменти — з орбітальними моментами, тобто утворюються повний спін

$$\vec{L}_s^a = \sum_{i=1}^Z \vec{L}_{si} \quad (9.7)$$

і повний орбітальний механічний момент

$$\vec{L}^a = \sum_{i=1}^Z \vec{L}_i, \quad (9.8)$$

які створюють повний момент імпульсу електронної оболонки

$$\vec{L}_J = \vec{L}_s^a + \vec{L}^a. \quad (9.9)$$

За другим варіантом додаються спіни й орбітальні моменти окремих електронів, утворюючи їхні повні механічні моменти:

$$\vec{L}_{ji} = \vec{L}_i + \vec{L}_{si}, \quad (9.10)$$

які, у свою чергу, створюють повний момент імпульсу всіх електронів

$$\vec{L}_J = \sum_{i=1}^Z \vec{L}_{ji}. \quad (9.11)$$

Спіни додаються зі спінами завдяки спін-спіновій взаємодії (взаємодії власних магнітних моментів), орбітальні моменти — завдяки взаємодії орбітальних магнітних моментів, а спін додається до орбітального моменту завдяки спін-орбітальній взаємодії. Існує ще частина міжелектронної кулонівської взаємодії, що не зводиться до центрально-симетричної і не включена до самоузгодженого поля, тобто це нецентральна частина міжелектронної кулонівської взаємодії, яка називається *залишковою взаємодією*. Вона заважає утворенню повних моментів імпульсу окремих електронів  $\vec{L}_{ji}$ . Отже, вибір варіанта додавання моментів визначається тим, яка взаємодія сильніша, спін-спінова чи спін-орбітальна, та якої інтенсивності залишкова взаємодія.

Дослідження спектрів випромінювання атомів показало, що в атомах більшості елементів залишкова взаємодія сильніша за спін-орбітальну; тому реалізується перший варіант утворення повного моменту імпульсу всіх електронів, який називається *нормальним зв'язком* (моментів), або зв'язком Рассела — Саундерса (чи *LS-зв'язком*).

При  $LS$ -зв'язку модулі векторів (9.7)—(9.9) та їхні проєкції квантуються відповідно до загальних правил:

$$L_s^a = \sqrt{L_s(L_s+1)}\hbar, L_s = \frac{Z}{2}, \frac{Z}{2}-1, \dots (L_s \geq 0); \quad (9.12)$$

$$L_{sz}^a = m_{L_s} \hbar, m_{L_s} = L_s, L_s-1, \dots, -L_s; \quad (9.13)$$

$$L^a = \sqrt{L(L+1)}\hbar, L = \sum_{i=1}^z l_i, \sum_{i=1}^z l_i - 1, \dots (L \geq 0); \quad (9.14)$$

$$L_z^a = m_L \hbar, m_L = L, L-1, \dots, -L; \quad (9.15)$$

$$L_J = \sqrt{J(J+1)}\hbar, J = L + L_s, L + L_s - 1, \dots, |L - L_s|, (J \geq 0); \quad (9.16)$$

$$L_{Jz} = m_J \hbar, m_J = J, J-1, \dots, -J. \quad (9.17)$$

Таким чином, квантові числа  $m_{L_s}, m_L, m_J$  можуть набувати відповідно  $2L_s + 1, 2L + 1, 2J + 1$  значень, а квантове число  $J$  — або  $2L_s + 1$  значень при  $L > L_s$ , або  $2L + 1$  значень при  $L_s > L$ .

Повному моменту імпульсу електронної оболонки  $L_J$  відповідає повний магнітний момент (гіромагнітне відношення)

$$\vec{P}_{mJ} = -\frac{e}{2m_0} g \vec{L}_J; \quad (9.18)$$

$$P_{mJz} = -\frac{e}{2m_0} g L_{Jz} = -\mu_B g m_J, \quad (9.19)$$

де  $g$  — множник Ланде, причому

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + L_s(L_s+1)}{2J(J+1)}. \quad (9.20)$$

Формули (9.18)—(9.20) виводяться подібно до виведення формул для визначення повного магнітного моменту окремого електрона  $\vec{P}_{mj}$ , наведеного в п. 6.3.

Квантовий стан атома визначається електронною конфігурацією і квантовими числами  $L, L_s, m_L, m_{L_s}$  (або  $L, L_s, J, m_J$ ), а енергія — електронною конфігурацією та квантовими числами  $L, L_s$  (без урахування спин-орбітальної та спин-спінової взаємодій і релятивістських поправок). Отже, рівень енергії вироджений за квантовими числами  $m_L, m_{L_s}$  ( $J, m_J$ ). Оскільки квантові числа  $m_L, m_J$  можуть набувати відповідно  $2L + 1$  та  $2L_s + 1$  значень, кратність виродження дорівнює  $(2L + 1)(2L_s + 1)$ . Можна показати, що кратність виродження за квантовими числами  $J, m_J$  теж становить  $(2L + 1)(2L_s + 1)$ .

Сукупність  $(2L + 1)(2L_s + 1)$  станів, які належать певній електронній конфігурації з заданими квантовими числами  $L$  і  $L_s$ ,

називається *термом*. Терми позначаються як  $^{2L_s+1}L_J$ , причому замість  $L$  записується не число, а літера  $S (L=0), P (L=1), D (L=2), F (L=3), G (L=4)$  і т. д. Наприклад, терм  $^4F_{3/4}$  означає, що  $L=3, L_s=3/2, J=3/2$ . Часто перед позначенням терму вказується електронна конфігурація.

Величина  $2L_s+1$  називається *мультиплетністю терму*. Якщо  $2L_s+1=1$ , то терм називається *синглетним*; при  $2L_s+1=2$  — *дублетним*, при  $2L_s+1=3$  — *триплетним* і т. д. Мультиплетність дорівнює числу можливих значень квантового числа  $J$  при  $L > L_s$ , тобто показує, на скільки підрівнів розщепиться рівень енергії при врахуванні спин-орбітальної взаємодії та релятивістських поправок, якщо  $L > L_s$ . При  $L < L_s$  рівень розщепиться на  $2L+1$  підрівнів ( $2L+1 < 2L_s+1$ ).

Для прикладу в табл. 5 наведено електронні конфігурації, квантові числа і терми для атома гелію.

При врахуванні спин-орбітальної взаємодії енергія вказаних у табл. 5 термів ортогелію  $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$  стає різною, але терм  $^3S_1$  залишається виродженим, оскільки квантове число  $J$  має одне значення.

Т а б л и ц я 5. Терми атома гелію

| Електронна конфігурація | $l_1$ | $l_2$ | $m_{s1}$      | $m_{s2}$       | $L$ | $L_s$ | $J$     | Парагелій | Ортогелій             |
|-------------------------|-------|-------|---------------|----------------|-----|-------|---------|-----------|-----------------------|
| $1s^2$                  | 0     | 0     | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 0   | 0     | 0       | $^1S_0$   |                       |
| $1s^12s^1$              | 0     | 0     | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 0   | 0     | 0       | $^1S_0$   |                       |
|                         | 0     | 0     | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$  | 0   | 1     | 1       |           | $^3S_1$               |
| $1s^12p^1$              | 0     | 1     | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 1   | 0     | 1       | $^1P_1$   |                       |
|                         | 0     | 1     | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$  | 1   | 1     | 2, 1, 0 |           | $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$ |
| $1s^13s^1$              | 0     | 0     | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 0   | 0     | 0       | $^1S_0$   |                       |
|                         | 0     | 0     | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$  | 0   | 1     | 1       |           | $^3S_1$               |

Основний терм атома при заданій електронній конфігурації визначається за допомогою *правил Гунда*: 1) найменшу енергію має терм з найбільшим значенням  $L_s$ ; 2) при заданому  $L_s$  найменшу енергію мають стани з найбільшим значенням  $L$ ; 3) квантове число  $J$  набуває значень  $J = |L - L_s|$ , якщо електронну підоболонку заповнено менш ніж наполовину, і значень  $J = L + L_s$ , якщо її заповнено більш як наполовину.

Знайдемо за допомогою правил Гунда основні терми атомів нітрогену та кисню. Електронна формула атома нітрогену



Рис. 22. Електронна структура атома нітрогену

|         |         |   |   |    |
|---------|---------|---|---|----|
|         | s       | p |   |    |
| $n = 2$ | ↑↓      | ↑ | ↑ | ↑  |
| $n = 1$ | ↑↓      | ↑ | 0 | -1 |
|         | $m = 0$ |   |   |    |

(N, Z = 7) має вигляд  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Стани  $1s$  і  $2s$  заповнено повністю, а спіни електронів у них — скомпенсовані. Щоб сумарний спін трьох  $p$ -електронів був максимальним, їхні спіни мають бути паралельними. Оскільки це не суперечить принципу Паулі (в  $p$ -стані можуть перебувати шість електронів), електронна структура атома нітрогену має вигляд, зображений на рис. 22. З неї випливає, що  $L_s = 3 \cdot \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ ,  $L = 1 + 0 - 1 = 0$ ,  $J = \frac{3}{2}$ . Отже, основним термом атома нітрогену буде  ${}^4S_{3/2}$ . Зауважимо, що атом нітрогену має три некомпенсованих спіни, тому його валентність дорівнює трьом (сполука  $\text{NH}_3$ ).

Електронну структуру атома оксигену показано на рис. 21. Неважко побачити, що  $L_s = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1$ ,  $L = 2 \cdot 1 + 0 - 1 = 1$ . Стан  $2p$  заповнений більш як наполовину, тому за правилом Гунда  $J = L + L_s = 2$ . Основний терм атома оксигену має вигляд  ${}^3P_2$ .

#### 9.4. Молекула. Іонний зв'язок

Квантова механіка дала можливість пояснити природу сил хімічної взаємодії, завдяки яким утворюються молекули.

Є два основних типи хімічного зв'язку в молекулах: *іонний* і *ковалентний* (гетеро- та гомеоплярний).

Іонні молекули утворюються з атомів різних елементів, якщо один з атомів легко віддає електрон, а інший — охоче його приєднує. Легкість віддачі електрона атома характеризується фізичною величиною, яка називається *потенціалом іонізації*  $W_i$  і дорівнює енергії, необхідній для відривання електрона від атома. Найменші потенціали іонізації мають атоми лужних металів, а найвищі — атоми галоїдів та інертних газів. Пояснюється це тим, що атоми лужних металів мають один зовнішній електрон, який знаходиться у полі ядра і решти електронів, котрі утворюють замкнені (заповнені) підоболонки інертних газів, а тому сильно екранують поле ядра, внаслідок чого зовнішній електрон слабко зв'язаний з ядром. В атомах інертних газів зовнішні електрони утворюють замкнену підоболонку, тому вони сильно зв'язані з ядром.

Властивість приєднувати електрон визначається величиною, яка називається *енергією спорідненості з електроном*  $W_{\text{сп}}$ , тобто

енергією, з якою атом утримує додатковий електрон (енергією зв'язку додаткового електрона). Найбільшу спорідненість з електроном мають галоїди (F, Cl, Br). Атоми лужних металів характеризуються малою енергією спорідненості з електроном, близькою до нуля. У табл. 6 наведено потенціали іонізації  $W_i$  та енергію спорідненості з електроном  $W_{\text{сп}}$  деяких атомів.

Для прикладу розглянемо іонну молекулу NaCl. Атом натрію має малий потенціал іонізації (5,1 еВ), атом хлору — великий потенціал іонізації (13 еВ) і значну енергію спорідненості з електроном (3,6 еВ). Тому атом натрію легко віддає електрон, перетворюючись на позитивний іон  $\text{Na}^+$  з електронною формулою атома неону  $1s^2 2s^2 2p^6$ , а атом хлору приєднує електрон та стає негативним іоном  $\text{Cl}^-$  з електронною формулою атома аргону  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . Між іонами  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  виникає електростатична взаємодія, енергія якої

$$W_{\text{кул}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad (9.21)$$

де  $R$  — відстань між ядрами іонів.

При утворенні молекули витрачається (поглинається) енергія іонізації атома натрію  $W_i(\text{Na})$ , але виділяються енергія спорідненості з електроном атома хлору  $W_{\text{сп}}(\text{Cl})$  та енергія притягання іонів  $W_{\text{кул}}$ . Тому енергія зв'язку молекули NaCl

$$W_{\text{зв}} = W_{\text{кул}} + W_{\text{сп}}(\text{Cl}) - W_i(\text{Na}). \quad (9.22)$$

З експериментальних даних випливає, що  $W_{\text{зв}} = 4,2$  еВ, тому

$$W_{\text{кул}} = W_{\text{зв}} + W_i(\text{Na}) - W_{\text{сп}}(\text{Cl}) = 5,7 \text{ еВ}. \quad (9.23)$$

На підставі (9.21) і (9.23) можна знайти між'ядерну відстань у молекулі NaCl:

$$R = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 W_{\text{кул}}} = 0,25 \text{ нм}. \quad (9.24)$$

Т а б л и ц я 6. Потенціали іонізації та енергії спорідненості з електроном деяких атомів

| Атом | $W_i$ , еВ | $W_{\text{сп}}$ , еВ | Атом | $W_i$ , еВ | $W_{\text{сп}}$ , еВ |
|------|------------|----------------------|------|------------|----------------------|
| Li   | 5,4        | 0,6                  | Cl   | 13         | 3,6                  |
| Na   | 5,1        | <0,6                 | Br   | 11,8       | 3,4                  |
| K    | 4,3        | 0,5                  | Ne   | 21,6       | -0,3                 |
| F    | 17,4       | 3,3                  | Ar   | 15,8       | -0,4                 |

Експериментальне значення між'ядерної відстані в молекулі NaCl дорівнює 0,236 нм; тому одержаний результат 0,25 нм можна вважати задовільним, урахувавши наближений характер обчислень (не бралось до уваги, зокрема, відштовхування, що виникає в разі перекривання електронних оболонок).

Однак розглянута модель утворення іонних молекул та уявлення про звичайну (класичну) електростатичну взаємодію між іонами є занадто спрощеними, у зв'язку з чим у межах цієї моделі (Коссель, 1916 р.) виникають суперечності й неузгодженості між теоретичними та експериментальними даними їхніх магнітних властивостей і т. д.

Більш коректно іонний зв'язок як граничний випадок ковалентного хімічного зв'язку розглянемо нижче. При утворенні молекули NaCl 3s-електрон атома Na та 3p-електрон атома Cl вступають в обмінну взаємодію, обумовлену їх тотожністю, причому мінімум енергії досягається при антипаралельних спінах. Обидва електрони належать до обох атомів, але їх електронна хмарка виявляється несиметричною відносно ядер: максимум її густини зміщений до атома хлору. Така асиметрія хмарки пояснюється неоднаковістю атомів (ядер), потенціалів іонізації та спорідненості з електроном.

Таким чином, у молекулі NaCl не відбувається повної передачі електрона від атома натрію до атома хлору, тобто утворення повноцінних іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ . Через це, зокрема, при нагріванні газу іонних молекул вони розпадаються не на іони, а на атоми (термічна дисоціація).

## 9.5. Молекула водню. Ковалентний зв'язок

Розглянемо тепер молекули, утворені з однакових атомів, найпростішою з яких є молекула водню  $\text{H}_2$ . Вперше квантовомеханічний розрахунок молекули водню виконали у 1927 р. В. Гайтлер та Ф. Лондон, що започаткувало розвиток квантової хімії. Метод Гайтлера — Лондона ґрунтується на квантовомеханічній теорії збурень і дає не зовсім точні кількісні результати, але дає змогу досить просто з'ясувати природу сил ковалентного (гомополярного) хімічного зв'язку; тому коротко розглянемо його основні положення.

Молекула водню складається з двох ядер (протонів) та двох електронів. Схематично її зображено на рис. 23. Ядра позначено літерами  $a$ ,  $b$ , а електрони — числами 1 і 2.

Взагалі слід розглянути рух усіх чотирьох частинок відносно центра мас, але ядра значно масивніші, ніж електрони; тому вони рухаються із значно меншими швидкостями. Це дає змогу на

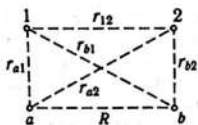


Рис. 23. Схематичне зображення молекули водню

першому етапі розрахунку вважати ядра нерухомими (адиабатичне наближення) та розглядати рух (квантові стани) електронів у їхньому полі. Рух ядер (коливання й обертання відносно центра мас) ураховується на наступному етапі. Ми обмежимося поки що першим етапом.

Гамільтоніан системи двох електронів у полі обох ядер при нехтуванні спіновими взаємодіями має вигляд суми операторів кінетичної енергії обох електронів, операторів їхньої потенціальної енергії у полі обох ядер й оператора взаємодії електронів між собою:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} \quad (9.25)$$

Із формального погляду перший і третій доданки є гамільтоніаном атома гідрогену з ядром  $a$  та електроном 1, а другий і п'ятий доданки можна розглядати як гамільтоніан атома гідрогену з ядром  $b$  та електроном 2. Останні доданки — енергію взаємодії електронів з «чужими» ядрами і між собою — будемо розглядати як оператор збурення  $\hat{V}$ :

$$\hat{H} = \hat{H}_a(r_{a1}) + \hat{H}_b(r_{b2}) + \hat{V}(r_{a2}, r_{b1}, r_{12}) = \hat{H}_0 + \hat{V}; \quad (9.26)$$

$$\hat{V} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (9.27)$$

У нульовому наближенні теорії збурень (див. п. 7.2) слід уважати, що  $\hat{V} = 0$ ; тоді одержимо два незваєомодіючих електрони атомів гідрогену в основному стані з енергією  $E_1 = -13,55$  еВ та хвильовими функціями  $\Psi_{1s}(r_{a1})$ ,  $\Psi_{1s}(r_{b2})$ . Тому енергія системи двох електронів молекули водню у нульовому наближенні теорії збурень

$$E_{en}^{(0)} = 2E_1, \quad (9.28)$$

а їхня симетризована координатна хвильова функція нульового наближення (див. п. 8.2) має вигляд

$$\Phi_s = N(\Psi_1 \pm \Psi_2); \quad (9.29)$$

$$\Psi_1 = \Psi_{1s}(r_{a1})\Psi_{1s}(r_{b2}); \quad (9.30)$$

$$\Psi_2 = \Psi_{1s}(r_{a2})\Psi_{1s}(r_{b1}), \quad (9.31)$$

де  $N$  — нормувальний множник, який нас не цікавить.

Повна хвильова функція системи двох електронів з урахуванням їхніх спінів має бути антисиметричною ( $\Psi_a$ ), а при нехтуванні спіновими взаємодіями вона має вигляд добутку (див. п. 8.4):

$$\Psi_a = \Phi_a \chi_a, \quad (9.32)$$

причому спінові хвильові функції  $\chi_a, \chi_s$  виражаються формулами (8.27) і (8.26а) — (8.26в), які запишемо ще раз:

$$\chi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \right]; \quad (9.33а)$$

$$\chi_s^{(1)} = \chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)}; \quad (9.33б)$$

$$\chi_s^{(2)} = \chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)}; \quad (9.33в)$$

$$\chi_s^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} + \chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right]. \quad (9.33г)$$

Знайдемо тепер обумовлену збуренням (9.27) поправку до енергії електронів у першому наближенні теорії збурень. Оскільки оператор збурення (9.27) не залежить від спінових змінних, можна записати (див. п. 8.4)

$$E_{\text{ел}}^{(1)} = \int \Psi_a^+ \hat{V} \Psi_a d\tau = \int \Phi_s^* \hat{V} \Phi_s d\tau \sum_{L_{sz1}, L_{sz2}} \sum_s \chi_a^+ \chi_a = \int \Phi_s^* \hat{V} \Phi_s d\tau. \quad (9.34)$$

Ураховуючи (9.29), дістаємо

$$\begin{aligned} E_{\text{ел}}^{(1)} &= N^2 \int (\Psi_1^* \pm \Psi_2^*) \hat{V} (\Psi_1 \pm \Psi_2) d\tau = \\ &= N^2 \left\{ \int \Psi_1^* \hat{V} \Psi_1 d\tau \pm \int \Psi_1^* \hat{V} \Psi_2 d\tau \pm \right. \\ &\quad \left. \pm \int \Psi_2^* \hat{V} \Psi_1 d\tau + \int \Psi_2^* \hat{V} \Psi_2 d\tau \right\} = \\ &= 2N^2 \left\{ \int \Psi_1^* \hat{V} \Psi_1 d\tau \pm \int \Psi_1^* \hat{V} \Psi_2 d\tau \right\}. \end{aligned} \quad (9.35)$$

\* Тут ураховано рівність визначених інтегралів, що різняться лише позначенням змінних (див. п. 8.4).

Таким чином, енергію електронної системи у першому наближенні теорії збурень можна записати у вигляді

$$E_{\text{ел}} = E_{\text{ел}}^{(0)} + E_{\text{ел}}^{(1)} = 2E_1 + K \pm A, \quad (9.36)$$

де

$$K = 2N^2 \int \Psi_1^* \hat{V} \Psi_1 d\tau; \quad (9.37)$$

$$A = 2N^2 \int \Psi_1^* \hat{V} \Psi_1 d\tau. \quad (9.38)$$

Щоб дістати енергію системи електронів та ядер, до енергії електронів (9.36) слід додати потенціальну енергію взаємодії ядер:

$$E = E_{\text{ел}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = 2E_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + 2N^2 (K \pm A).$$

Оскільки доданок  $2E_1$  — сталий, його можна пропустити (це означає новий вибір початку відліку енергії). Тоді матимемо

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + 2N^2 (K \pm A). \quad (9.39)$$

Ураховуючи (9.30) і (9.31), інтеграли  $K$  та  $A$  можна записати у вигляді

$$K = 2N^2 \int \Psi_{1s}^2(r_{a1}) \hat{V} \Psi_{1s}^2(r_{b2}) dV_1 dV_2; \quad (9.40)$$

$$A = 2N^2 \int \Psi_{1s}(r_{a1}) \Psi_{1s}(r_{b1}) \hat{V} \Psi_{1s}(r_{b2}) \Psi_{1s}(r_{a2}) dV_1 dV_2. \quad (9.41)$$

Спираючись на теорію атома гелію (див. п. 8.3), можна зробити висновок, що інтеграл  $K$  є кулонівським, тобто дорівнює середній енергії кулонівської взаємодії електронів з «чужими» ядрами (електрона 1 з ядром  $b$  й електрона 2 з ядром  $a$ ) і між собою.

Інтеграл  $A$  — обмінний; він дорівнює енергії кулонівської взаємодії електронів, що виникає завдяки перестановці електронів, тобто завдяки їх тотожності.

Обчислення інтегралів  $K$  та  $A$ , якого ми не торкаємося, показує, що в цьому разі  $K > 0$ ,  $A < 0$ ,  $|A| > K$ . Крім того, інтеграли  $K$  й  $A$  залежать від між'ядерної відстані  $R$  як від параметра. Враховуючи це та беручи до уваги, що молекула є зв'язаною системою і має виконуватись умова  $E_{\text{мол}} < 0$ , потрібно записати

$$E_{\text{мол}}(R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + 2N^2 (K + A). \quad (9.42)$$

Вибір перед  $A$  знака «плюс» означає, що хвильова функція молекули (9.32) повинна мати вигляд

$$\Psi_a = \Phi_s \chi_a,$$

тобто спіни електронів у молекулі водню антипаралельні. При паралельних спінах

$$E(R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + 2N^2(K - A) > 0; \quad (9.43)$$

отже, атоми гідрогену відштовхуються і молекула не утворюється.

Графіки залежності  $E(R)$  для антипаралельних (крива 1) та паралельних (крива 2) спінів зображено на рис. 24, де  $R_0$  — рівноважна між'ядерна відстань.

Таким чином, робимо висновок, що ковалентний хімічний зв'язок обумовлений обмінною взаємодією електронів. У молекулі  $H_2$  обидва електрони однаковою мірою належать обом ядрам; їхня електронна хмарка має густину, симетричну відносно ядер, але максимальна густина відповідає середині між'ядерної відстані, тобто електрони найімовірніше виявити між ядрами. Ця симетрія впливає з однакової ядер, тому в разі різних ядер вона порушується і електронна хмарка стає асиметричною. Для ядер елементів першої та сьомої груп (наприклад, натрію і хлору) асиметрія настільки велика, що є підстави для іонної моделі молекули.

Із наведених вище розрахунків та міркувань випливає ще один важливий висновок. Взаємні перестановки електронів 1 і 2, завдяки яким виникає обмінна взаємодія, можна розглядати як обмін атомів гідрогену  $a$  та  $b$  електронами. Таке тлумачення називається *обмінним механізмом взаємодії*. Особливо яскраво такий механізм спостерігається на прикладі іона  $H_2^+$ . Виявляється, якщо від молекули водню  $H_2$  відірвати один електрон, то комплекс  $H_2^+$  не розпадається. Він зберігається завдяки електрону, котрий належить обом ядрам, притягання яких забезпечується обмінною взаємодією. Останню можна моделювати як обмін ядер електроном (ядра «перекидаються» електроном).

Такий підхід лежить в основі концепції обмінного механізму всіх чотирьох фундаментальних взаємодій: електромагнітна взаємодія є результатом обміну заряджених частинок фотонами, сильна — результатом обміну кварків глюонами, слабка — результатом обміну кварків  $W^\pm Z$ -бозонами, а гравітаційна — результатом обміну частинок гравітонами.

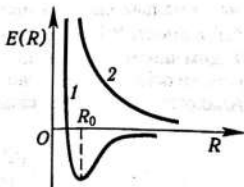


Рис. 24. Залежність енергії системи двох атомів гідрогену від між'ядерної відстані та взаємної орієнтації спінів електронів

Відомо, що ковалентний хімічний зв'язок має *властивість насиченості*. Це означає, що, наприклад, молекула  $H_2$  існує, але молекула  $H_3$  не існує. Ця властивість пояснюється компенсацією спінів валентних електронів і принципом Паулі. У молекулі  $H_2$  спіни електронів скомпенсовані (антипаралельні); тому спін електрона третього атома гідрогену буде обов'язково паралельним спіну одного з електронів молекули, внаслідок чого два електрони опиняється у квантовому стані  $n = 1, l = 0, m = 0, m_s = \frac{1}{2}$  або  $n = 1, l = 0, m = 0, m_s = -\frac{1}{2}$ . Це суперечить принципу Паулі, тому третій атом від молекули буде відштовхуватися.

Відомо також, що молекули мають певну геометричну форму (конфігурацію), зокрема молекули  $BeCl_2, CO_2$  тощо — лінійні; молекула  $NH_3$  має форму правильної тригранної піраміди, у верхині якої знаходиться атом нітрогену N, а в основі — три атоми гідрогену, які утворюють правильний трикутник; молекула  $CH_4$  має форму тетраедра і т. д. Ця властивість пояснюється спрямованістю хімічних (валентних) зв'язків.

Розглянемо, наприклад, молекулу  $BeCl_2$ . Атом Be в основному стані має електронну формулу  $1s^2 2s^2$ , але завдяки енергії хімічної взаємодії переходить у збуджений стан з електронною формулою  $1s^2 2s^1 2p^1$  (терм  $^3P_0$ ) і з двома валентними електронами (з некомпенсованими спінами) у станах  $\Psi_{2s}$  та  $\Psi_{2p}$ . Стан  $\Psi_{2p}$  означає, що  $l = 1, L = \sqrt{2}\hbar$ . Вибравши вісь  $z$  уздовж вектора  $\vec{L}$ , дістанемо стани електронів  $\Psi_{2s}$  і  $\Psi_{2p_z}$ . Енергія станів  $2s$  та  $2p$  близька, тому стани валентних електронів описуються двома ортонормованими на сфері одиничного радіуса хвильовими функціями (див. (5.19а), (5.19б))

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{2s} + \Psi_{2p_z}) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} (1 + \sqrt{3} \cos \theta); \quad (9.44)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{2s} - \Psi_{2p_z}) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} (1 - \sqrt{3} \cos \theta). \quad (9.45)$$

Густина ймовірності, що впливає з (9.44), тобто  $\Psi_1^2$ , має максимальне значення при  $\theta = 0$  (отже, вздовж осі  $z$ ), а густина ймовірності  $\Psi_2^2$  максимальна при  $\theta = 180^\circ$ , тобто проти осі  $z$ . Таким чином, два валентних зв'язки атома Be орієнтовано вздовж і проти осі  $z$ , внаслідок чого молекула  $BeCl_2$  має лінійну форму. Аналогічно пояснюються конфігурації інших молекул.



# Розділ 10

## АТОМ У МАГНІТНОМУ ТА ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛЯХ

### 10.1. Гамільтоніан електрона в магнітному полі

Розглянемо атом з одним оптичним електроном у постійному однорідному магнітному полі з індукцією  $\vec{B}$ . Векторний потенціал такого поля можна вибрати у вигляді

$$A_x = -\frac{1}{2}By, \quad A_y = \frac{1}{2}Bx, \quad A_z = 0, \quad (10.1)$$

оскільки він задовольняє рівняння  $\text{rot } \vec{A} = \vec{B}$ .

За відсутності магнітного поля класична функція Гамільтона оптичного електрона має вигляд

$$H = \frac{1}{2m_0}(\vec{p})^2 + U(r), \quad (10.2)$$

де  $\vec{p} = m_0\vec{v}$ ;  $U(r)$  — потенціальна енергія взаємодії електрона з ядром атома та з решетою електронів; тому оператор Гамільтона запишеться як

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_0}(\hat{\vec{p}})^2 + U(r), \quad (10.3)$$

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

За наявності магнітного поля правильну функцію Гамільтона дістанемо, як свідчить класична електродинаміка, при заміні імпульсу  $\vec{p}$  на суму  $\vec{p} + e\vec{A}$ . Крім того, враховуючи спін електрона, слід додати ще енергію  $U_S$  його взаємодії з магнітним полем і спін-орбітальну взаємодію  $W_{SO}$ :

$$U_S + W_{SO} = -(\vec{p}_{ms}\vec{B}) + W_{SO} = -p_{msz}B + W_{SO} = \frac{e}{m_0}L_{sz}B + W_{SO}. \quad (10.4)$$

Тут  $\vec{p}_{ms}$  — спіновий (власний) магнітний момент електрона, а  $L_{sz}$  — проекція спіну на вісь  $z$ .

Таким чином, функція Гамільтона оптичного електрона в магнітному полі має вигляд

$$H = \frac{1}{2m_0}(\vec{p} + e\vec{A})^2 + U(r) + \frac{e}{m_0}L_{sz}B + W_{SO}. \quad (10.5)$$

а оператор Гамільтона — вигляд

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_0} (-i\hbar\nabla + e\vec{A})^2 + U(r) + \frac{e}{m_0} \hat{L}_{sz} B + \hat{W}_{SO}. \quad (10.6)$$

Розкриємо дужки у першому доданку, діючи ним на хвильову функцію  $\Psi$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m_0} (-i\hbar\nabla + e\vec{A})^2 \Psi &= \frac{1}{2m_0} (-i\hbar\nabla + e\vec{A})(-i\hbar\nabla + e\vec{A})\Psi = \\ &= \frac{1}{2m_0} \left[ -\hbar^2 \nabla^2 \Psi - ie\hbar \nabla(\vec{A}\Psi) - ie\hbar \vec{A}\nabla\Psi + e^2 \vec{A}^2 \Psi \right] = \\ &= \frac{1}{2m_0} \left[ -\hbar^2 \Delta \Psi - ie\hbar (\Psi \operatorname{div} \vec{A} + \vec{A} \nabla \Psi) - ie\hbar \vec{A} \nabla \Psi + e^2 \vec{A}^2 \Psi \right] = \\ &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{ie\hbar}{m_0} \vec{A} \nabla + e^2 \vec{A}^2 \right) \Psi. \end{aligned} \quad (10.7)$$

Використовуючи (10.1), дістаємо

$$\vec{A} \nabla = A_x \frac{\partial}{\partial x} + A_y \frac{\partial}{\partial y} + A_z \frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{2} B \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -\frac{1}{2} B \frac{\hat{L}_z}{i\hbar}; \quad (10.8)$$

$$e^2 \vec{A}^2 = e^2 (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2) = \frac{1}{4} e^2 B^2 (x^2 + y^2). \quad (10.9)$$

Тому перший доданок у (10.6) запишеться як

$$\frac{1}{2m_0} (-i\hbar\nabla + e\vec{A})^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + \frac{e}{2m_0} \hat{L}_z B + \frac{e^2 B^2}{8m_0} (x^2 + y^2), \quad (10.10)$$

а гамільтоніан матиме вигляд

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(r) + \frac{eB}{2m_0} \hat{L}_z + \frac{eB}{m_0} \hat{L}_{sz} + \frac{e^2 B^2}{8m_0} (x^2 + y^2) + \hat{W}_{so}. \quad (10.11)$$

Перші два доданки цього гамільтоніана — основні; вони визначають рівні енергії електрона без урахування тонкої структури, які зображено, наприклад, для атома натрію на рис. 25. Решту доданків оцінимо, замінюючи оператори відповідними фізичними величинами. Третій та четвертий доданки визначають енергію електрона в зовнішньому магнітному полі. За порядком вони обидва дорівнюють  $\mu_B B$ , де  $\mu_B = 9,2 \cdot 10^{-24}$  Дж · Тл<sup>-1</sup> — магнетон Бора. Тому для значення  $B \sim 1$  Тл дістанемо  $\mu_B B \sim 10^{23}$  Дж. П'ятий доданок оцінимо, прийнявши значення  $B \sim 1$  Тл;  $x, y \sim 10^{-10}$  м (розмір атома). Тоді за порядком він дорівнює  $10^{-28}$  Дж.

Спін-орбітальну взаємодію можна оцінити, використовуючи розщеплення рівнів енергії тонкої структури. Для рівня енергії  $E_2$  атома гідрогену вона становить  $E_{nj_2} - E_{nj_1} = E_{2\frac{3}{2}} - E_{2\frac{1}{2}} \sim 10^{-23}$  Дж.

На підставі цих оцінок п'ятий доданок у (10.11) як значно менший від решти доданків можна пропустити. До нього ми повернемося пізніше.

Таким чином, гамільтоніан електрона набирає вигляду

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(r) + \frac{eB}{2m_0} \hat{L}_z + \frac{eB}{m_0} \hat{L}_{sz} + \hat{W}_{so}. \quad (10.12)$$

## 10.2. Атом у магнітному полі. Ефект Зеємана

У гамільтоніані (10.12) третій і четвертий доданки лінійно залежать від магнітної індукції  $B$ , а оператор  $\hat{W}_{so}$  від зовнішнього магнітного поля не залежить; тому можливими є два граничних випадки:

1) магнітне поле слабке і

$$\hat{W}_{so} \gg \frac{eB}{2m_0} \hat{L}_z + \frac{eB}{m_0} \hat{L}_{sz}; \quad (10.13)$$

2) магнітне поле сильне, так що

$$\hat{W}_{so} \ll \frac{eB}{2m_0} \hat{L}_z + \frac{eB}{m_0} \hat{L}_{sz}. \quad (10.14)$$

Розглянемо перший випадок. За умови (10.13) гамільтоніан (10.12) можна записати у вигляді

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (10.15)$$

де

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(r) + \hat{W}_{so}; \quad (10.16)$$

$$\hat{V} = \frac{eB}{2m_0} \hat{L}_z + \frac{eB}{m_0} \hat{L}_{sz} \ll \hat{H}_0, \quad (10.17)$$

і застосувати стаціонарну теорію збурень.

Гамільтоніан  $\hat{H}_0$  включає оператор спін-орбітальної взаємодії; тому в нульовому наближенні теорії збурень рівні енергії  $E_{nlj}^{(0)}$  зберігають тонку структуру, а хвильові функції електрона мають вигляд

$$\Psi^{(0)} = \Psi_{nljm_j}. \quad (10.18)$$

Поправки до рівнів енергії тонкої структури у першому наближенні теорії збурень визначаються діагональними матричними елементами оператора збурення  $\hat{V}$ , які обчислюються за допомогою хвильових функцій нульового наближення (10.18):

$$\Delta E_{nljm_j} = \int \Psi_{nljm_j}^* \hat{V} \Psi_{nljm_j} d\tau. \quad (10.19)$$

Якщо скористатись гіромагнітними відношеннями для орбітального та спінового магнітних моментів

$$\hat{p}_{mz} = -\frac{e}{2m_0} \hat{L}_z, \quad \hat{p}_{msz} = -\frac{e}{m_0} \hat{L}_{sz} \quad (10.20)$$

та врахувати, що

$$\hat{p}_{mz} + \hat{p}_{msz} = \hat{p}_{mjz} = -\frac{e}{2m_0} g \hat{L}_{jz}, \quad (10.21)$$

то оператор збурення (10.17) дістанемо у вигляді

$$\hat{V} = \frac{eB}{2m_0} g \hat{L}_{jz}, \quad (10.22)$$

де  $g$  — множник Ланде, причому

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)}{2j(j+1)}; \quad (10.23)$$

$\hat{L}_{jz}$  — оператор проекції повного механічного моменту електрона.

Хвильова функція (10.18) є власною функцією оператора  $\hat{L}_{jz}$ , тобто

$$\hat{L}_{jz} \Psi_{nljm_j} = m_j \hbar \Psi_{nljm_j}; \quad (10.24)$$

тому підставивши (10.22) у (10.19), матимемо

$$\Delta E_{nljm_j} = \frac{e\hbar}{2m_0} g m_j B \int |\Psi_{nljm_j}|^2 d\tau = \mu_B B g m_j. \quad (10.25)$$

Таким чином, енергія рівня  $E_{nlj}^{(0)}$  під дією магнітного поля зміниться і становитиме

$$E_{nljm_j} = E_{nlj}^{(0)} + \Delta E_{nljm_j} = E_{nlj}^{(0)} + \mu_B B g m_j. \quad (10.26)$$

Квантове число  $m_j$  може набувати значень  $j, j-1, \dots, -j$ ; тому рівень енергії  $E_{nlj}^{(0)}$  розщепиться на  $2j+1$  підрівнів.

Розщеплення рівнів енергії, що виражається формулою (10.26), називається *аномальним*, або *складним ефектом Зеемана*. Його

результатом є також розщеплення спектральних ліній, яке теж називають ефектом Зеемана.

Частота випромінювання при квантовому переході між під-рівнями  $E_{n_1 l_1 j_1 m_{j_1}}$  та  $E_{n_2 l_2 j_2 m_{j_2}}$  становить

$$\omega_{21} = \frac{1}{\hbar} (E_{n_2 l_2 j_2 m_{j_2}} - E_{n_1 l_1 j_1 m_{j_1}}) = \omega_{21}^{(0)} + \omega_L (g_2 m_{j_2} - g_1 m_{j_1}), \quad (10.27)$$

де  $\omega_{21}^{(0)}$  — частота випромінювання за відсутності магнітного поля;  $\omega_L$  — частота Лармора, причому

$$\omega_{21}^{(0)} = \frac{1}{\hbar} (E_{n_2 l_2 j_2}^{(0)} - E_{n_1 l_1 j_1}^{(0)}); \quad (10.28)$$

$$\omega_L = \frac{1}{\hbar} \mu_B B = \frac{eB}{2m_0}. \quad (10.29)$$

Перехід дозволений, тобто спектральна лінія частоти  $\omega_{21}$  існує, якщо виконуються правила відбору (див. п. 11.4):

$$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1, \Delta m_j = 0, \pm 1. \quad (10.30)$$

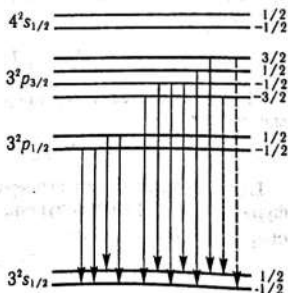
Число компонентів при розщепленні спектральної лінії визначається другим доданком у (10.27) і правилами відбору (10.30).

Розглянемо аномальний ефект Зеемана на прикладі атома натрію. Його рівні енергії з урахуванням тонкої структури та розщеплення цих рівнів у магнітному полі зображено на рис. 25. Крім того, на рисунку показано дозволених переходи, що зумовлюють розщеплення ліній жовтого дублета  $3p_{3/2} \rightarrow 3s_{1/2}$ ,  $3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2}$ . Штриховими стрілками відображено заборонені переходи. Таким чином, у слабкому магнітному полі жовтий дублет натрію розщеплюється на 10 компонентів.

Установимо тепер загальний критерій слабого магнітного поля. Розщеплення завдяки магнітному полю, що виражається формулою (12.25), має бути значно меншим від розщеплення у тонкій структурі, тобто  $\mu_B B g \ll \Delta E_{nl}$ , звідки випливає критерій

$$B \ll \frac{\Delta E_{nl} g}{\mu_B g}. \quad (10.31)$$

Рис. 25. Аномальний ефект Зеемана (атом натрію)



Вище було вказано, що  $\Delta E_{nlj} \sim 10^{-23}$  Дж; тому, врахувавши, що  $g \sim 1$ , знайдемо

$$B \ll 1 \text{ Тл.} \quad (10.32)$$

Звичайно, критерій слабого магнітного поля для конкретних атомів може відрізнитися від (10.32).

Розглянемо тепер альтернативний випадок сильного магнітного поля, коли виконується критерій (10.14) і в гамільтоніані (10.12) можна знехтувати доданком  $\hat{W}_{so}$ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(r) + \frac{eB}{2m_0} \hat{L}_z + \frac{eB}{m_0} \hat{L}_{sz}. \quad (10.33)$$

У цьому разі гамільтоніан можна записати у вигляді

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (10.34)$$

де

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(r); \quad (10.35)$$

$$\hat{V} = \frac{eB}{2m_0} \hat{L}_z + \frac{eB}{m_0} \hat{L}_{sz} \ll H_0. \quad (10.36)$$

Тепер гамільтоніан  $\hat{H}_0$  не містить спин-орбітальної взаємодії  $\hat{W}_{so}$ , тому тонка структура рівнів енергії відсутня. Фізично це означає, що взаємодія магнітних моментів  $\vec{p}_m$  і  $\vec{p}_{ms}$  із зовнішнім магнітним полем сильніша, ніж між собою, внаслідок чого зв'язок між ними (отже, й між векторами  $\vec{L}$  й  $\vec{L}_s$ ) розривається і вектор сумарного магнітного моменту  $\vec{p}_{mj}$  та вектор повного механічного моменту  $\vec{L}_j$  не утворюються. Це означає, що тонка структура рівнів енергії руйнується і в нульовому наближенні теорії збурень енергія електрона визначається квантовими числами  $n, l (E = E_{nl})$ , а хвильова функція — хвильовими числами  $n, l, m, m_s$ :

$$\Psi^{(0)} = \Psi_{nlmm_s}(r, \theta, \varphi, L_{sz}). \quad (10.37)$$

Поправка до енергії  $E_{nl}$  у першому наближенні теорії збурень має вигляд

$$\Delta E = \int \Psi_{nlmm_s}^* \hat{V} \Psi_{nlmm_s} d\tau. \quad (10.38)$$

Підставляючи в інтеграл оператор збурення (10.36) та хвильову функцію (10.37) і враховуючи, що вона є власною функцією операторів  $\hat{L}_z, \hat{L}_{sz}$  тобто

$$\hat{L}_z \Psi_{nlmm_s} = m\hbar \Psi_{nlmm_s}; \quad \hat{L}_{sz} \Psi_{nlmm_s} = m_s \hbar \Psi_{nlmm_s}, \quad (10.39)$$

дістаємо

$$\Delta E = \frac{eB}{2m_0} m\hbar + \frac{eB}{m_0} m_s \hbar = \mu_B B (m + 2m_s). \quad (10.40)$$

Таким чином, енергію оптичного електрона в сильному магнітному полі можна записати як

$$E_{nlmm_s} = E_{nl} + \mu_B B (m + 2m_s). \quad (10.41)$$

Магнітне квантове число  $m$  може набувати  $2l + 1$  значень:  $0, \pm 1, \dots, \pm l$ , а спінове квантове число може мати два значення  $\pm \frac{1}{2}$ ; тому рівень енергії  $E_{nl}$  у сильному полі розщеплюється на  $2l + 3$  підрівні. Це розщеплення називається *ефектом Паашена* — *Бака*.

При квантовому переході між підрівнями  $E_{n_1 l_1 m_1 m_{s1}}$ ,  $E_{n_2 l_2 m_2 m_{s2}}$  частота випромінювання

$$\begin{aligned} \omega_{21} &= \frac{1}{\hbar} (E_{n_2 l_2 m_2 m_{s2}} - E_{n_1 l_1 m_1 m_{s1}}) = \\ &= \omega_{21}^{(0)} + \omega_L [(m_2 - m_1) + 2(m_{s2} - m_{s1})], \end{aligned} \quad (10.42)$$

де  $\omega_{21}^{(0)} = \frac{1}{\hbar} (E_{n_2 l_2} - E_{n_1 l_1})$  — частота випромінювання за відсутності магнітного поля та без урахування тонкої структури;  $\omega_L = eB/(2m_0)$  — частота Лармора.

Правила відбору для квантових чисел  $m$ ,  $m_s$  мають вигляд

$$\Delta m = m_2 - m_1 = 0, \pm 1, \Delta m_s = 0;$$

тому частота випромінювання  $\omega_{21}$  може набувати трьох значень:

$$\omega_{21} = \left\{ \omega_{21}^{(0)} - \omega_L; \omega_{21}^{(0)}; \omega_{21}^{(0)} + \omega_L \right\}. \quad (10.43)$$

Отже, в сильному магнітному полі спектральні лінії розщеплюються на три компоненти. Це явище називається *нормальним ефектом Зеемана*.

Формула (10.42) не містить сталої Планка  $\hbar$ , тому нормальний ефект Зеемана можна пояснити також за допомогою класичної теорії як наслідок прецесії електронної орбіти в магнітному полі з частотою Лармора  $\omega_L$ .

Відповідно до (10.31), (10.32) критерій сильного магнітного поля має вигляд

$$B \gg \frac{\Delta E_{nlj}}{\mu_B} \sim 1 \text{ Тл}. \quad (10.44)$$

Зокрема, для атомів натрію нормальний ефект Зеемана спостерігається при  $B > 4$  Тл.

### 10.3. Атом у зовнішньому електричному полі

Розщеплення рівнів енергії та спектральних ліній відбувається також, якщо атом знаходиться у постійному електричному полі. Це явище називається *ефектом Штарка* (1913 р.). З метою спрощення розрахунків розглянемо його на прикладі атома гідрогену.

Нехай атом гідрогену знаходиться в однорідному електричному полі напруженістю  $\mathcal{E}$ . Тоді до гамільтоніана електрона слід додати оператор його взаємодії з електричним полем

$$\hat{V} = -\mathcal{E} \vec{d}, \quad (10.45)$$

де  $\vec{d} = -e\vec{r}$  — електричний дипольний момент електрона. Якщо вважати, що поле спрямовано вздовж осі  $z$ , то

$$\hat{V} = -\mathcal{E} d_z = e\mathcal{E}z. \quad (10.46)$$

Щоб знехтувати тонкою структурою, будемо вважати, що розщеплення, обумовлене електричним полем, перевищує розщеплення у тонкій структурі. Це можливо, якщо

$$e\mathcal{E}z > \Delta E_{nj}, \quad \mathcal{E} > \frac{\Delta E_{nj}}{ez}. \quad (10.47)$$

Порядок значень величин  $z$  та  $\Delta E_{nj}$  ми наводили вище:  $z \sim 10^{-10}$  м,  $\Delta E_{nj} \sim 10^{-23}$  Дж; тому  $\mathcal{E} > 10^7 \frac{\text{В}}{\text{м}} = 10^4 \frac{\text{В}}{\text{см}}$ .

У цьому разі гамільтоніан набирає вигляду

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (10.48)$$

де

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}; \quad (10.49)$$

$$\hat{V} = e\mathcal{E}z \ll \hat{H}_0. \quad (10.50)$$

Застосуємо теорію збурень, щоб розв'язати рівняння Шредінгера

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi = E\Psi. \quad (10.51)$$

Розв'язки цього рівняння в нульовому наближенні, тобто власні значення і власні функції оператора  $\hat{H}_0$  відомо (див. п. 5.3):

$$\Psi^{(0)} = \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi); \quad (10.52)$$

$$E^{(0)} = E_n^{(0)} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eВ)}. \quad (10.53)$$



Поправка до енергії  $E_n$  у першому наближенні теорії збурень обчислюється за формулою

$$\Delta E_n = \int \Psi^{(0)*} \hat{V} \Psi^{(0)} d\tau = e\mathcal{E} \int \Psi^{(0)*} z \Psi^{(0)} dv. \quad (10.54)$$

Хвильова функція основного рівня енергії  $E_1$  має вигляд

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi r_1^3}} e^{-\frac{r}{r_1}}, \quad (10.55)$$

тому

$$\Delta E_1 = \frac{e\mathcal{E}}{\pi r_1^3} \int e^{-\frac{2r}{r_1}} z dv = 0. \quad (10.56)$$

Інтеграл дорівнює нулю внаслідок непарності підінтегральної функції: вона змінює знак при інверсії координат. Такий самий результат одержимо при безпосередньому обчисленні. З (10.56) випливає, що основний рівень енергії атома гідрогену в електричному полі не розщеплюється.

Наступний рівень енергії  $E_2$  чотирикратно вироджений, йому відповідають чотири різні хвильові функції (див. п. 5.3):

$$\begin{aligned} \Psi_1 = \Psi_{200} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi r_1^3}} \left(2 - \frac{r}{r_1}\right) e^{-\frac{r}{2r_1}}; \\ \Psi_2 = \Psi_{2,1,0} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi r_1^5}} \frac{r}{r_1} e^{-\frac{r}{2r_1}} \cos \theta; \\ \Psi_3 = \Psi_{211} &= \frac{1}{8\sqrt{\pi r_1^5}} r e^{-\frac{r}{2r_1}} \sin \theta e^{i\varphi}; \\ \Psi_4 = \Psi_{21-1} &= \frac{1}{8\sqrt{\pi r_1^5}} r e^{-\frac{r}{2r_1}} \sin \theta e^{-i\varphi}. \end{aligned} \quad (10.57)$$

Кожна з цих функцій задовольняє рівняння Шредінгера (10.51) у нульовому наближенні:

$$\hat{H}_0 \Psi_i = E_2^{(0)} \Psi_i. \quad (10.58)$$

Правильна хвильова функція нульового наближення, що відповідає рівню енергії  $E_2^{(0)}$ , повинна мати вигляд лінійної комбінації функцій (10.57):

$$\Psi = \sum_{k=1}^4 a_k \Psi_k. \quad (10.59)$$

Підставимо (10.59) у рівняння Шредінгера (10.51) і врахуємо (10.58):

$$E_2^{(0)} \sum_k a_k \Psi_k + \sum_k a_k \hat{V} \Psi_k = E \sum_k a_k \Psi_k. \quad (10.60)$$

Помноживши це рівняння зліва на  $\Psi_i^*$  та проінтегрувавши по координатах, знайдемо систему лінійних однорідних алгебричних рівнянь для коефіцієнтів  $a_k$ :

$$\sum_{k=1}^4 (V_{ik} + \varepsilon \delta_{ik}) a_k = 0, \quad (10.61)$$

де

$$\varepsilon = E_2^{(0)} - E; \quad (10.62)$$

$$V_{ik} = \int \Psi_i^* \hat{V} \Psi_k dV \quad (10.63)$$

— 16 матричних елементів оператора збурення  $\hat{V} = e\mathcal{E}z$ .

Використовуючи хвильові функції (10.57) і враховуючи, що  $z = r \cos \theta$ ,  $dv = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$ , обчислюємо матричний елемент  $V_{11}$ :

$$\begin{aligned} V_{11} &= e\mathcal{E} \int \Psi_1^* z \Psi_1 dv = \\ &= \frac{e\mathcal{E}}{32\pi r_1^3} \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{r_1}\right)^2 e^{-\frac{r}{r_1}} r^2 dr \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi. \end{aligned} \quad (10.64)$$

Інтеграл по  $\theta$  дорівнює нулю, тому  $V_{11} = 0$ .

Для матричного елемента  $V_{12}$  маємо

$$V_{12} = \frac{e\mathcal{E}}{32\pi r_1^4} \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{r_1}\right) r^4 e^{-\frac{r}{r_1}} dr \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = -3e\mathcal{E}r_1. \quad (10.65)$$

Тут інтеграл по  $r$  зручно обчислювати за допомогою формули

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (10.66)$$

Неважко побачити, що  $V_{21} = V_{12}$ . Решта матричних елементів, як показують обчислення, дорівнюють нулю.

Умовою існування розв'язків системи рівнянь (10.61) є рівність нулю визначника, утвореного з коефіцієнтів біля невідомих  $a_k$ ; тому, враховуючи значення матричних елементів  $V_{ik}$ , дістаємо

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{21} & \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon \end{vmatrix} = \varepsilon^2 \begin{vmatrix} \varepsilon & V_{12} \\ V_{21} & \varepsilon \end{vmatrix} = \varepsilon^2 (\varepsilon^2 - V_{12}^2) = 0. \quad (10.67)$$

Коренями цього рівняння є

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0, \epsilon_3 = V_{12}, \epsilon_4 = -V_{12}; \quad (10.68)$$

тому згідно з (10.62) рівень енергії  $E_2^{(0)}$  в електричному полі розщеплюється на три підрівні, один з яких двократно вироджений:

$$E_{21} = E_{22} = E_2^{(0)}, E_{23} = E_2^{(0)} + 3e\mathcal{E}r_1, E_{24} = E_2^{(0)} - 3e\mathcal{E}r_1. \quad (10.69)$$

Знайдемо тепер хвильові функції, що відповідають цим підрівням. Вони визначаються з хвильової функції (10.59), якщо встановити значення коефіцієнтів  $a_k$ , які відповідають кожному з підрівнів і які можна знайти з системи рівнянь (10.61). Ця система рівнянь тепер має вигляд

$$\begin{cases} \epsilon a_1 + V_{12} a_2 = 0; \\ V_{21} a_1 + \epsilon a_2 = 0; \\ \epsilon a_3 = 0; \\ \epsilon a_4 = 0. \end{cases} \quad (10.70)$$

Якщо в (10.70) підставити значення  $\epsilon = \epsilon_1 = 0$ , то дістанемо чотири рівняння:  $V_{12} a_2^{(1)} = 0, V_{21} a_1^{(1)} = 0, 0 a_3^{(1)} = 0, 0 a_4^{(1)} = 0$ , з яких випливає, що  $a_1^{(1)} = a_2^{(1)} = 0, a_3^{(1)} \neq 0, a_4^{(1)} \neq 0$ . Тому підрівню енергії  $E_{21} = E_2^{(0)}$  відповідає хвильова функція

$$\Psi^{(1)} = a_3^{(1)} \Psi_3 + a_4^{(1)} \Psi_4. \quad (10.71)$$

Підставивши в (10.70) значення  $\epsilon = \epsilon_2 = 0$ , дістанемо подібний результат: підрівню енергії  $E_{22} = E_2^{(0)}$  відповідає хвильова функція

$$\Psi^{(2)} = a_3^{(2)} \Psi_3 + a_4^{(2)} \Psi_4. \quad (10.72)$$

Таким чином, хвильова функція для виродженого рівня енергії  $E_{21} = E_{22} = E_2^{(0)}$  має вигляд (10.71) або (10.72), тому що коефіцієнти  $a_3^{(1)}, a_3^{(2)}, a_4^{(1)}, a_4^{(2)}$  — невизначені.

Неважко переконатися, що у стані  $\Psi^{(1)}$  (або у стані  $\Psi^{(2)}$ ) середнє значення електричного дипольного моменту дорівнює нулю:

$$\langle d_z \rangle = e \langle z \rangle = e \int (a_3^{(1)} \Psi_3 + a_4^{(1)} \Psi_4)^* z (a_3^{(1)} \Psi_3 + a_4^{(1)} \Psi_4) dv = 0. \quad (10.73)$$

Це означає, що в цих станах атом не взаємодіє з електричним полем, внаслідок чого його енергія не змінюється ( $E_{21} = E_{22} = E_2^{(0)}$ ).

Для значень  $\epsilon_{3,4} = \pm V_{12}$  система рівнянь (10.70) має вигляд

$$\begin{cases} V_{12}(a_2 \pm a_1) = 0; \\ V_{12}(a_1 \pm a_2) = 0; \\ V_{12}a_3 = 0; \\ V_{12}a_4 = 0. \end{cases} \quad (10.74)$$

З неї випливає, що  $a_3^{(3)} = a_4^{(3)} = a_3^{(4)} = a_4^{(4)} = 0$ ,  $a_2^{(3)} = -a_1^{(3)}$ ,  $a_2^{(4)} = a_1^{(4)}$ , внаслідок чого хвильові функції, які відповідають підрівням  $E_{23} = E_2^{(0)} + 3e\mathcal{E}\eta_1$  та  $E_{24} = E_2^{(0)} - 3e\mathcal{E}\eta_1$ , записуються як

$$\Psi^{(3)} = a_1(\Psi_1 - \Psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 - \Psi_2); \quad (10.75)$$

$$\Psi^{(4)} = a_1(\Psi_1 + \Psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 + \Psi_2). \quad (10.76)$$

У цих станах середнє значення електродипольного моменту відмінне від нуля і дорівнює відповідно  $-3e\eta_1$  та  $3e\eta_1$ :

$$\langle d_z \rangle = \mp 3e\eta_1. \quad (10.77)$$

Згідно з (10.69) розщеплення рівня енергії пропорційно напруженості електричного поля. Таке розщеплення називається *лінійним ефектом Штарка*. Він спостерігається лише в атомах гідрогену. У складніших атомах поправки до енергії обчислюються у другому наближенні теорії збурень, тому розщеплене пропорційно квадрату напруженості поля. Це явище називається *квадратичним ефектом Штарка*.

#### 10.4. Парамагнетизм і діамагнетизм атомів

Гамільтоніан електрона в зовнішньому магнітному полі має вигляд (10.11), однак досі ми нехтували доданком

$$\hat{H}_{\text{діа}} = \frac{e^2 B^2}{8m_0} (x^2 + y^2). \quad (10.78)$$

При розрахунках ефектів Зеємана та Штарка він був неістотним і нехтування ним було виправданим, але при аналізі магнітних властивостей атома він може мати істотне значення.

Намагнічення визначається магнітним моментом; тому обчислимо магнітний момент атома в магнітному полі, обмежившись

випадком слабкого магнітного поля, коли зберігається тонка структура.

Оператор  $z$ -проекції магнітного моменту визначається за допомогою оператора Гамільтона

$$\hat{p}_{mz}^a = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial B}; \quad (10.79)$$

тому, використовуючи гамільтоніан (12.11), дістаємо

$$\hat{p}_{mz}^a = -\frac{e}{2m_0} \hat{L}_z - \frac{e}{m_0} \hat{L}_{sz} - \frac{e^2 B}{4m_0} (x^2 + y^2). \quad (10.80)$$

У п. 10.2 було показано, що при збереженні тонкої структури перші два доданки в (10.80) набирають вигляду

$$-\frac{e}{2m_0} \hat{L}_z - \frac{e}{m_0} \hat{L}_{sz} = -\frac{e^2}{2m_0} g \hat{L}_{jz}; \quad (10.81)$$

тоді

$$\hat{p}_{mz}^a = -\frac{e}{2m_0} g \hat{L}_{jz} - \frac{e^2 B}{4m_0} (x^2 + y^2). \quad (10.82)$$

При обчисленні середнього значення магнітного моменту атома в магнітному полі  $\langle p_{mz}^a \rangle$  необхідно враховувати, що хвильова функція  $\Psi_{nljm_j}$  є власною функцією оператора  $\hat{L}_{jz}$ . Таким чином,

$$\langle p_{mz}^a \rangle = \int \Psi_{nljm_j}^* \hat{p}_{mz}^a \Psi_{nljm_j} d\tau = -\frac{e}{2m_0} g m_j \hbar - \frac{e^2 B}{4m_0} \langle x^2 + y^2 \rangle. \quad (10.83)$$

Тут перший доданок

$$M'_z = -\frac{e}{2m_0} g m_j \hbar = -\mu_B g m_j \quad (10.84)$$

є  $z$ -проекцією магнітного моменту атома, незалежного від зовнішнього магнітного поля, тобто  $z$ -проекцією суми орбітального і власного магнітних моментів електрона. Його енергія в зовнішньому магнітному полі

$$E = -M'_z B = \mu_B g B m_j \quad (10.85)$$

може набувати як додатних, так і від'ємних значень залежно від квантового числа  $m_j$  ( $m_j = j, j-1, \dots, -j$ ). Однак, якщо атом знаходиться у стані термодинамічної рівноваги з іншими атомами, на основі принципу мінімуму енергії більш імовірними будуть значення  $E < 0$ , тобто  $M'_z > 0$ . Це означає, що в цьому стані вектор  $\vec{M}'$  орієнтований переважно вздовж осі  $z$ , тобто він визначає

парамагнетизм атома. Оскільки квантове число  $m_j$  не може дорівнювати нулю, всі атоми з непарним числом електронів — парамагнітні.

Знайдемо парамагнітну сприйнятливість ідеального газу. В системі  $N$  атомів ідеального газу, які знаходяться у стані термодинамічної рівноваги, різні атоми мають різні значення  $m_j$  і відповідно  $M'_z$ . Імовірність того, що атом має значення  $M'_z = -\mu_B g m_j$ , визначається розподілом Больцмана

$$w(M'_z) = C e^{-\frac{E}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\mu_B g B}{kT} m_j}}{\sum_{m_j=-j}^j e^{-\frac{\mu_B g B}{kT} m_j}}. \quad (10.86)$$

Тоді середнє значення

$$\bar{M}'_z = \sum_{m_j} M'_z w(M'_z) = \frac{\sum (-\mu_B g m_j) e^{-\frac{\mu_B g B}{kT} m_j}}{\sum_{m_j} e^{-\frac{\mu_B g B}{kT} m_j}}. \quad (10.87)$$

Введемо позначення

$$\beta = \frac{\mu_B g B}{kT}; \quad (10.88)$$

тоді

$$\bar{M}'_z = \mu_B g \frac{\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{m_j} e^{-\beta m_j}}{\sum_{m_j} e^{-\beta m_j}}. \quad (10.89)$$

Сума, що фігурує в (10.89), є сумою членів геометричної прогресії; тому, скориставшись формулою для визначення суми  $n$  членів геометричної прогресії

$$S_n = \frac{a_1 (q^n - 1)}{q - 1}, \quad (10.90)$$

де  $a_1$  — перший член, а  $q$  — знаменник прогресії, матимемо

$$\sum_{m_j=-j}^j e^{-\beta m_j} = \frac{e^{j\beta} (e^{-(2j+1)\beta} - 1)}{e^{-\beta} - 1} = \frac{e^{-(j+1)\beta} - e^{j\beta}}{e^{-\beta} - 1}. \quad (10.91)$$

Підставивши (10.91) у (10.89), після деяких перетворень дістанемо

$$\bar{M}'_z = \mu_B g \left\{ \frac{j e^{j\beta} + (j+1) e^{-(j+1)\beta}}{e^{j\beta} - e^{-(j+1)\beta}} - \frac{e^{-\beta}}{1 - e^{-\beta}} \right\} = \mu_B g j B_j(\beta), \quad (10.92)$$

де

$$B_j(\beta) = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \frac{2j+1}{2} \beta - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} \quad (10.93)$$

— функція Бриллюена (узагальнена функція Ланжевена).

Ми обмежуємося слабкими магнітними полями ( $B < 1$  Тл), тому за звичайних температур ( $T \sim 300$  К)

$$\beta = \frac{\mu_B g B}{kT} \ll 1. \quad (10.94)$$

У цьому разі можна використати розвинення функції  $\operatorname{cth} x$  у ряд Тейлора

$$\operatorname{cth} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} \quad (10.95)$$

і записати функцію Бриллюена у вигляді

$$B_j(\beta) = \frac{1}{3} (j+1) \beta. \quad (10.96)$$

Тоді

$$\bar{M}'_z = \frac{\mu_B^2 g^2 j(j+1) B}{3kT} = \frac{\mu_B^2 g^2 j(j+1) \mu_0 H}{3kT}, \quad (10.97)$$

де  $\mu_0$  — магнітна стала;  $H$  — напруженість магнітного поля.

Якщо позначити концентрацію атомів газу через  $n_0$ , то для визначення його парамагнітної сприйнятливості дістанемо формулу

$$\chi_{\text{пара}} = \frac{n_0 \bar{M}'_z}{H} = \frac{\mu_B^2 g^2 j(j+1) \mu_0 n_0}{3kT}. \quad (10.98)$$

Температурна залежність парамагнітної сприйнятливості

$$\chi_{\text{пара}} = \frac{C}{T} \quad (10.99)$$

називається *законом Кюрі*.

Розглянемо тепер другий доданок у (10.83):

$$M''_z = -\frac{e^2 B}{4m_0} \langle x^2 + y^2 \rangle. \quad (10.100)$$

Він відмінний від нуля лише тоді, якщо атом знаходиться в зовнішньому магнітному полі. Оскільки  $\langle x^2 + y^2 \rangle > 0$ , завжди

$M_z^e < 0$ , тобто доданок  $M_z^e$  визначає діамagnetизм атома. Він виникає внаслідок деформації електронної хмарки під впливом зовнішнього магнітного поля, тому діамagnetизм притаманний всім атомам.

Для сферично-симетричного квантового стану електрона

$$\langle x^2 + y^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle; \quad (10.101)$$

тому

$$M_z^e = -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle B}{6m_0}, \quad (10.102)$$

а якщо атом має  $z$  електронів, то

$$M_z^e = -\frac{e^2 B}{6m_0} \sum_{i=1}^z \langle r_i^2 \rangle = -\frac{e^2 \mu_0 H}{6m_0} \sum_{i=1}^z \langle r_i^2 \rangle. \quad (10.103)$$

Із (10.103) впливає діамagnetічна сприйнятливість газу

$$\chi_{\text{діа}} = \frac{n_0 \bar{M}_z^e}{H} = -\frac{n_0 e^2 \mu_0}{6m_0} \sum_{i=1}^z \langle r_i^2 \rangle. \quad (10.104)$$

Діамagnetизм властивий усім, у тому числі парамагнетичним, атомам, але відповідно до оцінок, наведених у п. 10.1,  $M_z^e \gg M_z^s$ ; тому діамagnetизмом парамагнетичних атомів можна знехтувати.

Якщо атом має парне число електронів, то їхній повний момент імпульсу  $L_j$  і відповідно магнітний момент  $M_z^e = 0$  можуть виявитися нульовими; тоді атом буде діамagnetичним. Прикладом може бути атом гелію, який має два електрони й основний терм  $^1S_0$ , тобто в основному стані атома гелію  $L_j = 0$  та  $M_z^e = 0$ . Це означає, що атом гелію має бути діамagnetичним, що і спостерігається.

Оцінювання пара- та діамagnetічної сприйнятливостей за допомогою формул (10.98), (10.104) для твердих тіл ( $n_0 = 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ) показують, що  $\chi_{\text{пара}} \sim 10^{-3} \dots 10^{-4}$ ,  $\chi_{\text{діа}} \sim 10^{-5} \dots 10^{-6}$ . Ці значення узгоджуються з експериментальними даними:  $\chi_{\text{пара}}(\text{Al}) = 0,23 \cdot 10^{-4}$ ,  $\chi_{\text{пара}}(\text{Pt}) = 2,6 \cdot 10^{-4}$ ,  $\chi_{\text{діа}}(\text{Cu}) = -0,9 \cdot 10^{-5}$ ,  $\chi_{\text{діа}}(\text{Si}) = -3 \cdot 10^{-6}$ .

## 10.5. Феромagnetизм

Якщо магнетик знаходиться в зовнішньому магнітному полі, то магнітна індукція в ньому визначається сумою

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}',$$



де  $\vec{B}_0$  — магнітна індукція зовнішнього поля;  $\vec{B}'$  — магнітна індукція, створювана намагніченим магнетиком. У свою чергу, вектор  $\vec{B}'$  залежить від намагнічувального поля:

$$\vec{B}' = \chi \vec{B}_0,$$

де  $\chi$  — магнітна сприйнятливість. Для пара- і діамagnetиків  $\chi \ll 1$ , тому вони є *слабкомагнітними матеріалами*.

Існують також *сильномагнітні матеріали*, для яких  $\chi \gg 1$ . До них належать феромагнетики, антиферомагнетики та феримагнетики (ферити). Вони мають однаковий механізм намагнічування, тому спочатку наведемо пояснення феромагнетизму.

До феромагнетиків належать деякі перехідні 3d-метали (залізо, кобальт, нікель), рідкоземельні 4f-метали (гадоліній, диспрозій, тербій, гольмій, ербій, тулій), а також багато сплавів і сполук.

Крім великого значення магнітної сприйнятливості  $\chi$ , феромагнетики характеризуються залишковою намагніченістю, залежністю  $\chi$  від намагнічувального поля і магнітним гістерезисом.

Указані властивості феромагнетиків пов'язані з їхньою доменною структурою: феромагнетик складається з малих, розміром  $10^{-2} \dots 10^{-3}$  см, ділянок (доменів), намагнічених спонтанно до насичення. У ненамагніченому феромагнетикі різні домени намагнічені в різних напрямках, їхній сумарний магнітний момент дорівнює нулю. При намагнічуванні під дією зовнішнього магнітного поля відбувається зміщення меж доменів, внаслідок чого розміри доменів, намагнічених уздовж поля, зростають. Крім того, відбувається поворот магнітних моментів рештки доменів так, щоб вони були зорієнтовані вздовж поля. При вимкненні зовнішнього магнітного поля розмагнічуванню заважає деяке внутрішнє «тертя», тому для розмагнічування потрібне зовнішнє поле протилежного напрямку (коерцитивна сила  $\mathcal{H}_k$ ).

При нагріванні феромагнетика його магнітна сприйнятливість  $\chi$ , магнітна проникність  $\mu$ , намагніченість (вектор намагнічення)  $\vec{P}_m$  зменшуються і при деякій температурі  $T_k$  (точка Кюрі) феромагнетик утрачає феромагнітні властивості, стаючи парамагнетиком (Fe, Co, Ni) або антиферомагнетиком (4f-метали). Зокрема,  $T_k(\text{Fe}) = 1043 \text{ K}$ ,  $T_k(\text{Ni}) = 633 \text{ K}$ ,  $T_k(\text{Co}) = 1423 \text{ K}$ .

Феромагнетизм має квантову природу, тому його пояснення стало можливим лише після формування квантової механіки (Я. Френкель, В. Гейзенберг, 1928 р.).

Пояснення феромагнетизму потребує пояснення спонтанного намагнічення доменів. У 1907 р. французький фізик В. Вейс сформулював гіпотезу про те, що намагніченість доменів є наслідком існування молекулярного поля (поля Вейса), зумовленого

взаємодією атомних (молекулярних) магнітних моментів. Однак це припущення суперечить дослідним даним. Існування точки Кюрі, тобто температури, за якої феромагнетизм руйнується, свідчить, що енергія, достатня для руйнування паралельної орієнтації сусідніх магнітних моментів,  $kT_k = 10^{-20}$  Дж, але енергія взаємодії двох магнітних моментів, які дорівнюють магнетону Бора, в сусідніх вузлах кристалічної ґратки значно менша:  $\mu_0 \mu_B^2 / a^3 = 10^{-23}$  Дж ( $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Гн}}{\text{м}}$ ,  $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24}$  Дж·Тл<sup>-1</sup>,  $a = 10^{-10}$  м).

З іншого боку, електростатична взаємодія двох електронів у сусідніх вузлах ґратки  $e^2 / (4\pi\epsilon_0 a) \approx 10^{-19}$  Дж, тобто порядку  $kT_k$ . З цього випливає, що природа взаємодії, відповідальної за узгоджену орієнтацію магнітних моментів атомів (молекул), — електростатична. Проте електростатична взаємодія, пов'язана з орієнтацією магнітних моментів (спінів електронів), у квантовій механіці називається *обмінною взаємодією*.

Зауважимо тепер, що атоми всіх феромагнетиків мають частково заповнені електронні підоболонки ( $3d$  у групі феруму та  $4f$  у групі рідкоземельних елементів), які містять електрони з некомпенсованими спінами. Зокрема, атом феруму з електронною конфігурацією  $[\text{Fe}]: [\text{Ar}] 3d^6 3s^2$  має в  $3d$ -підоболонці чотири електрони з некомпенсованими спінами. Паралельна орієнтація таких спінів (отже, власних магнітних моментів) електронів у сусідніх атомів й обумовлює спонтанну намагніченість.

Таким чином, феромагнетизм є наслідком паралельної орієнтації спінів  $3d$ - або  $4f$ -електронів сусідніх атомів унаслідок обмінної взаємодії між ними.

При розрахунку молекули водню (див. п. 9.5) ми з'ясували, що енергія системи двох протонів і двох електронів

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + N^2 (K \pm A),$$

де  $R$  — між'ядерна відстань;  $N$  — нормувальний множник;  $K$  — кулонівський інтеграл;  $A$  — обмінний інтеграл, тобто енергія електростатичної взаємодії електронів, що виникає внаслідок їх тотожності. Знак «+» перед  $A$  відповідає антипаралельним, а знак «-» — паралельним спінам електронів. У п. 9.5 зазначалось, що для системи двох електронів у полі двох протонів  $K > 0$ ,  $A < 0$ ,  $|A| > K$ ; тому мінімуму енергії системи, тобто утворенню молекули  $\text{H}_2$  ( $E_{\text{мол}} < 0$ ), відповідають знак «+» в (10.106) та антипаралельність спінів. Якби обмінний інтеграл  $A$  був додатним, то утворенню молекули відповідали б знак «-» і па-

ралельність спінів електронів (унаслідок чого молекула водно була б намагніченою). Проте саме така ситуація спостерігається у феромагнетиках: інтеграл обмінної взаємодії між  $3d(4f)$ -електронами сусідніх атомів додатний, тому їхні спіни — паралельні.

В. Гейзенберг запропонував модель феромагнетика у вигляді кристалічної ґратки, у вузлах якої знаходяться спіни, зв'язані між собою обмінною взаємодією. Гамільтоніан такої системи (спіновий, або гейзенберґівський, гамільтоніан) за відсутності зовнішнього магнітного поля можна записати (з точністю до константи) як

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} I_{nm} (\hat{L}_{sn} \hat{L}_{sm}), \quad (10.105)$$

де  $I_{nm}$  — інтеграл обмінної взаємодії спінів у вузлах ґратки  $n$  та  $m$ ;  $\hat{L}_{sn}$ ,  $\hat{L}_{sm}$  — оператори спінів.

Гамільтоніану (10.105) відповідає обмінна енергія

$$E_{\text{обм}} = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} I_{nm} (\bar{S}_n \bar{S}_m),$$

де  $\bar{S}_n$ ,  $\bar{S}_m$  — одиничні вектори спінів ( $|\bar{S}_n| = |\bar{S}_m| = 1$ ), які визначають їх взаємну орієнтацію. Неважно побачити, що при  $I_{nm} > 0$  мінімум обмінної енергії досягається, коли  $(\bar{S}_n \bar{S}_m) > 0$ , тобто при паралельних спінах.

Значення і знак обмінного інтеграла  $I_{nm}$  залежать від між-атомної відстані  $a$  та розмірів  $D$  частково заповненої підоболонки ( $3d$  або  $4f$ ), точніше — від відношення  $\frac{a}{D}$ . Для  $3d$ -металів (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)  $I_{mn} > 0$  при  $\frac{a}{D} > 1,5$ . Цей критерій виконується лише для заліза, кобальту і нікелю. Для мангану, наприклад,  $\frac{a}{D} = 1$ , тому  $I_{nm} < 0$ . Проте у сплаві Mn-Cu-Al і сполуці MnSb відстань  $a$  між сусідніми атомами мангану більша, ніж у чистому мангані; тому ці речовини — феромагнітні.

Якщо обмінний інтеграл  $I_{nm}$  від'ємний ( $I_{nm} < 0$ ), то спіни сусідніх атомів мають бути антипаралельними; тому половина всіх спінів будуть орієнтовані паралельно в одному напрямі, а інша половина — у протилежному напрямі. Отже, спінову систему можна розглядати як дві, вставлені одна в одну, феромагнітні підґратки, намагнічені у протилежних напрямках. Якщо магнітні моменти підґраток однакові, то сумарний магнітний момент дорівнюватиме нулю і магнетик буде не намагнічений. У зовнішньому магнітному полі магнітні моменти підґраток повертаються, прагнучи зорієнтуватися вздовж магнітного поля, внаслідок чого виникає сильна намагніченість. Такі речовини

належать до антиферомагнетиків. Типовим антиферомагнетиком є сполука  $MnO$ , в якій спіни  $3d$ -електронів сусідніх атомів мангану — антипаралельні. Антиферомагнетиками є низка інших речовин:  $FeO$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $MnSO_4$  і т. д.

При нагріванні намагніченість підграток зменшується і за температури Нееля  $T_N$  антиферомагнетизм зникає. Зокрема,  $T_N(MnO) = 118\text{ K}$ ,  $T_N(NiO) = 520\text{ K}$ ,  $T_N(MnSO_4) = 11,5\text{ K}$ . Якщо магнітні моменти підграток неоднакові, то виникає відмінний від нуля результуючий магнітний момент, тобто *нескомпенсований антиферомагнетизм*. Такі речовини називаються *феримагнетиками*, або *феритами*. Прикладом феритів є сполуки  $FeO \cdot Fe_2O_3$ ,  $MnO \cdot Fe_2O_3$ ,  $NiO \cdot Fe_2O_3$  та ін. У сполуці  $FeO \cdot Fe_2O_3$  (магнетит) тривалентні іони заліза утворюють антиферомагнітну систему, а двовалентні зумовлюють результуючу намагніченість.

## Розділ 11

# ТЕОРІЯ ВИПРОМІНЮВАННЯ

---

### 11.1. Імовірності квантових переходів під дією залежного від часу збурення

Випромінювання світла є квантовим явищем; тому лише квантова механіка дала змогу створити послідовну і несуперечливу теорію випромінювання та розв'язати проблеми, що виникли на початку ХХ ст. і стосувались атомних спектрів, інтенсивностей спектральних ліній тощо.

Елементарний акт випромінювання полягає у випусканні атомом фотона і розглядається у квантовій механіці як наслідок квантового переходу, тобто переходу атома з одного квантового стану  $\Psi_k^{(0)}(\vec{r})$ , енергія якого  $E_k^{(0)}$ , в інший квантовий стан  $\Psi_m^{(0)}$  з енергією  $E_m^{(0)} < E_k^{(0)}$ . У разі такого переходу атом випромінює фотон з енергією  $\hbar\omega = E_k^{(0)} - E_m^{(0)}$ . Можливі також безвипромінювальні переходи, коли атом передає енергію  $E_k^{(0)} - E_m^{(0)}$  безпосередньо середовищу (наприклад, кристалічній ґратці), але таких переходів ми не розглядатимемо.

*Квантовий перехід*, як і всяке фізичне явище, — причинно зумовлений; він відбувається внаслідок взаємодії атома з іншою системою, зокрема з іншими атомами, зовнішнім електромагнітним полем тощо. Таку взаємодію називають *збуренням*.

Нехай до дії збурення у квантовому стані  $\Psi_k^{(0)}(\vec{r})$  знаходилося  $N_k$  атомів, а збурення діяло протягом часу  $\tau$ . Тоді кожен атом мав певну ймовірність  $W_{mk}(\tau)$  здійснити за цей час квантовий перехід  $k \rightarrow m$  та випромінити фотон  $\hbar\omega = E_k^{(0)} - E_m^{(0)} = \hbar\omega_k - \hbar\omega_m = \hbar\omega_{km}$ . Неважко зрозуміти, що інтенсивність випромінювання такої системи виразиться формулою

$$I(\omega_{km}) = N_k \frac{W_{mk}(\tau)}{\tau} \hbar\omega. \quad (11.1)$$

Таким чином, ключовою величиною є імовірність квантового переходу, яку передусім необхідно визначити.

У процесі квантового переходу хвильова функція змінюється, тому застосуємо загальне (часове) рівняння Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t). \quad (11.2)$$

Здебільшого це рівняння точно не розв'язується, але за певних умов його можна розв'язати наближено за допомогою нестационарної теорії збурень.

Припустимо, що гамільтоніан  $\hat{H}$  квантової системи (атома, молекули тощо) можна записати у вигляді

$$\hat{H} = \hat{H}_0(\vec{r}) + \hat{V}(\vec{r}, t) \quad (11.3)$$

за умови, що

$$\hat{V}(\vec{r}, t) \ll \hat{H}_0(\vec{r}). \quad (11.4)$$

Тоді оператор  $\hat{H}_0(\vec{r})$  називається *гамільтоніаном незбуреної системи* (наприклад, гамільтоніан самого атома), а оператор  $\hat{V}(\vec{r}, t)$  — залежним від часу оператором збурення (наприклад, оператор взаємодії атома з електромагнітним полем).

Будемо вважати, що збурення  $\hat{V}(\vec{r}, t)$  вмикається в момент часу  $t = 0$  і вимикається в момент часу  $t = \tau$ :

$$\hat{V}(\vec{r}, t) = \begin{cases} 0, & t < 0, t > \tau; \\ \hat{V}(\vec{r}, t), & 0 \leq t \leq \tau. \end{cases} \quad (11.5)$$

Припустимо також, що відомо хвильові функції та спектр енергії незбуреної системи, тобто розв'язки рівняння

$$\hat{H}_0(\vec{r}) \Psi_n^{(0)}(\vec{r}) = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}(\vec{r}). \quad (11.6)$$

Нарешті, домовимося, що до дії збурення ( $t < 0$ ) система знаходилася у стані  $k$ , тобто у стані з хвильовою функцією  $\Psi_k^{(0)}(\vec{r})$  й енергією  $E_k^{(0)}$ .

З урахуванням (11.3) рівняння Шредінгера (11.2) набирає вигляду

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = [\hat{H}_0(\vec{r}) + \hat{V}(\vec{r}, t)] \Psi(\vec{r}, t). \quad (11.7)$$

Хвильову функцію  $\Psi(\vec{r}, t)$ , що фігурує у рівнянні (11.7), розвинемо за власними функціями оператора  $\hat{H}_0$  з урахуванням їхньої залежності від часу, тобто за функціями

$$\Psi_n^{(0)}(\vec{r}, t) = \Psi_n^{(0)}(\vec{r}) e^{-i\omega_n t}, \quad \omega_n = \frac{1}{\hbar} E_n^{(0)}. \quad (11.8)$$

Таке розвинення має вигляд

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n(t) \Psi_n^{(0)}(\vec{r}) e^{-i\omega_n t}. \quad (11.9)$$

Підставивши (11.9) у рівняння Шредінгера (11.7) і виконавши диференціювання за часом, дістанемо

$$i\hbar \sum_n \frac{\partial C_n(t)}{\partial t} \Psi_n^{(0)}(\bar{r}) e^{-i\omega_n t} + i\hbar \sum_n C_n(t) \Psi_n^{(0)}(\bar{r}) (-i\omega_n) e^{-i\omega_n t} = \\ = \hat{H}_0(\bar{r}) \sum_n C_n(t) \Psi_n^{(0)}(\bar{r}) e^{-i\omega_n t} + \hat{V}(\bar{r}, t) \sum_n C_n(t) \Psi_n^{(0)}(\bar{r}) e^{-i\omega_n t}. \quad (11.10)$$

Це рівняння помножимо зліва на функцію

$$\Psi_m^{(0)*}(\bar{r}, t) = \Psi_m^{(0)*}(\bar{r}) e^{i\omega_m t} \quad (11.11)$$

і проінтегруємо за координатами, використовуючи такі співвідношення та позначення:

$$\int \Psi_m^{(0)*}(\bar{r}) \Psi_n^{(0)}(\bar{r}) d\tau = \delta_{mn}; \quad \hbar\omega_m = E_m^{(0)};$$

$$\hat{H}_0(\bar{r}) \Psi_n^{(0)}(\bar{r}) = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}(\bar{r});$$

$$\int \Psi_m^{(0)*}(\bar{r}) V(\bar{r}, t) \Psi_n^{(0)}(\bar{r}) d\tau = V_{mn}(t). \quad (11.12)$$

Внаслідок цього замість рівняння Шредінгера (11.7) у координатному зображенні матимемо еквівалентне йому рівняння в енергетичному зображенні

$$i\hbar \frac{\partial C_m(t)}{\partial t} = \sum_n C_n(t) V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn} t}, \quad \omega_{mn} = \omega_m - \omega_n, \quad (11.13)$$

де хвильовою функцією є матриця-стовпець коефіцієнтів  $C_m(t)$  (див. п. 7.1).

Застосовуючи методи теорії збурень, основні положення якої викладено в п. 7.2, розв'язок рівняння (11.13) будемо шукати у вигляді

$$C_m(t) = \delta_{mk} + C_m^{(1)}(t) + C_m^{(2)}(t) + \dots; \\ C_n(t) = \delta_{nk} + C_n^{(1)}(t) + C_n^{(2)}(t) + \dots \quad (11.14)$$

Тут ураховано, що згідно з п. 7.2  $C_m^{(0)} = \delta_{mk}$ ,  $C_n^{(0)} = \delta_{nk}$ .

Ряди (11.14) мають бути швидкозбіжними, тобто мають виконуватися умови

$$C_m^{(1)}(t) \ll 1, C_m^{(2)}(t) \ll C_m^{(1)}(t), \dots \quad (11.15)$$

Підстановка рядів (11.14) у рівняння (11.13) приводить до рівняння

$$i\hbar \frac{\partial C_m^{(1)}(t)}{\partial t} + i\hbar \frac{\partial C_m^{(2)}(t)}{\partial t} + \dots = \sum_n \delta_{nk} V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} + \dots + \sum_n C_n^{(1)}(t) V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} + \dots \quad (11.16)$$

При цьому взято до уваги, що  $\frac{\partial}{\partial t} \delta_{mk} = 0$ .

Якщо виконуються умови (11.15), то в (11.16) можна обмежитися доданками першого порядку малості; тоді замість (11.16) дістанемо рівняння

$$i\hbar \frac{\partial C_m^{(1)}(t)}{\partial t} = \sum_n \delta_{nk} V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} = V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t}, \quad (11.17)$$

проінтегрувавши яке за часом у межах  $0 \leq t \leq \tau$ , знайдемо

$$C_m^{(1)}(\tau) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^\tau V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t} dt. \quad (11.18)$$

Таким чином, у першому наближенні теорії збурень на основі (11.14) і (11.18) можна записати

$$C_m(\tau) = \delta_{mk} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^\tau V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t} dt. \quad (11.19)$$

Квадрат модуля цього коефіцієнта дорівнює імовірності виявити систему у стані  $m$  (див. п. 2.3). До збурення система вірогідно знаходилася у стані  $k$ , тому ймовірність виявлення її у стані  $m$  є імовірністю квантового переходу  $k \rightarrow m$ . Позначаючи цю імовірність як  $W_{mk}(\tau)$  та враховуючи, що  $m \neq k$ , дістаємо

$$W_{mk}(\tau) = |C_m(\tau)|^2 = \left| C_m^{(1)}(\tau) \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t} dt \right|^2. \quad (11.20)$$

Цєю формулою виражається імовірність квантового переходу за час дії збурення  $\tau$ .

## 11.2. Імовірність випромінювання атомом фотона в електродипольному наближенні

Для обчислення інтеграла в (11.20) треба знати залежність від часу оператора збурення  $\hat{V}(\vec{r}, t)$  і відповідно його матричного елемента



$$V_{mk}(t) = \int \Psi_m^{(0)*}(\vec{r}) \hat{V}(\vec{r}, t) \Psi_k^{(0)}(\vec{r}) d\tau. \quad (11.21)$$

У зв'язку з цим розглянемо важливий конкретний випадок, коли квантовою системою є атом, що взаємодіє з плоскою монохроматичною електромагнітною хвилею, напруженість електричного поля якої

$$\vec{E} = \vec{E}_0(\vec{k}) \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{E}_0(\vec{k}) \left[ e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} - e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \right]. \quad (11.22)$$

Взаємодія атома з електромагнітною хвилею визначається його електричними мультипольними моментами — електричним дипольним моментом  $\vec{d}$ , електричним квадрупольним моментом  $D_{ij}$  тощо. Обмежуючись електродипольним наближенням, оператор взаємодії атома з плоскою електромагнітною хвилею можна записати у вигляді

$$\hat{V}(\vec{r}, t) = -\vec{d}\vec{E} = -\vec{d}\vec{E}_0(\cos(\omega t - \vec{k}\vec{r})) = \hat{v}(\vec{r})e^{i\omega t} + \hat{v}^*(\vec{r})e^{-i\omega t}, \quad (11.23)$$

де

$$\hat{v}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \vec{d}\vec{E}_0(\vec{k})e^{-i\vec{k}\vec{r}}. \quad (11.24)$$

Інтеграл в (11.21) обчислюється по координатах, тому матричний елемент оператора (11.23) набирає вигляду

$$V_{mk}(t) = v_{mk}e^{i\omega t} + v_{mk}^*e^{-i\omega t}. \quad (11.25)$$

Після підстановки (11.25) в (11.20), обчислення інтеграла та деяких перетворень знайдемо

$$\begin{aligned} W_{mk}(\tau) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| v_{mk} \frac{e^{i(\omega_{mk} + \omega)\tau} - 1}{i(\omega_{mk} + \omega)} + v_{mk}^* \frac{e^{i(\omega_{mk} - \omega)\tau} - 1}{i(\omega_{mk} - \omega)} \right|^2 = \\ &= \frac{2\pi\tau}{\hbar^2} |v_{mk}|^2 f(\omega, \tau) + \frac{2\pi\tau}{\hbar^2} |v_{mk}|^2 f(-\omega, \tau) + \\ &+ \frac{4\pi\tau}{\hbar^2} \left[ (\operatorname{Re} v_{mk}^2) \cos \omega\tau - (\operatorname{Im} v_{mk}^2) \sin \omega\tau \right] F(\omega, \tau), \end{aligned} \quad (11.26)$$

де

$$f(\pm\omega, \tau) = \frac{\tau}{2\pi} \frac{\sin^2 \left[ \frac{1}{2}(\omega_{mk} \pm \omega)\tau \right]}{\left[ \frac{1}{2}(\omega_{mk} \pm \omega)\tau \right]^2}; \quad (11.27)$$

$$F(\omega, \tau) = \frac{\tau}{2\pi} \frac{\sin \left[ \frac{1}{2}(\omega_{mk} + \omega)\tau \right] \sin \left[ \frac{1}{2}(\omega_{mk} - \omega)\tau \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{mk} + \omega)\tau \cdot \frac{1}{2}(\omega_{mk} - \omega)\tau}. \quad (11.28)$$

В (11.26)  $\text{Re}v_{mk}^2, \text{Im}v_{mk}^2$  — дійсна й уявна частини квадрата матричного елемента  $v_{mk}$ .

Проаналізуємо функції  $f(\pm\omega, \tau), F(\omega, \tau)$ . Функцію  $f(\omega, \tau)$  графічно зображено на рис. 26. Вона має максимальне значення  $\frac{\tau}{2\pi}$ , якщо аргумент синуса дорівнює нулю, тобто при

$$\omega = -\omega_{mk} = \omega_{km} = \frac{1}{\hbar} (E_k^{(0)} - E_m^{(0)}). \quad (11.29)$$

Інші максимуми значно менші від головного і швидко зменшуються при віддаленні частоти  $\omega$  від значення  $\omega_{km}$ .

Функція  $f(-\omega, \tau)$  зображається аналогічним графіком, але з головним максимумом на частоті

$$\omega = \omega_{mk} = \frac{1}{\hbar} (E_m^{(0)} - E_k^{(0)}), \quad (11.30)$$

тобто графік функції  $f(-\omega, \tau)$  є дзеркальним відображенням графіка функції  $f(\omega, \tau)$ .

Функція  $F(\omega, \tau)$  дорівнює нулю, оскільки множник

$$\frac{\sin \left[ \frac{1}{2} (\omega_{mk} + \omega) \tau \right]}{\frac{1}{2} (\omega_{mk} + \omega) \tau}$$

відмінний від нуля лише в околі точки  $\omega = \omega_{km}$ , а множник

$$\frac{\sin \left[ \frac{1}{2} (\omega_{mk} - \omega) \tau \right]}{\frac{1}{2} (\omega_{mk} - \omega) \tau}$$

— лише в околі точки  $\omega = \omega_{mk} = -\omega_{km}$ , тобто якщо перший множник відмінний від нуля, то другий дорівнює нулю, або навпаки.

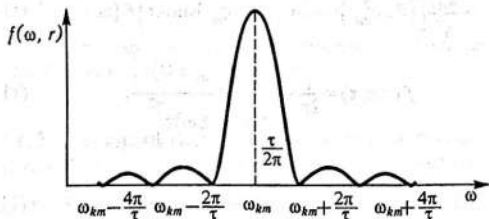


Рис. 26. Графік функції  $f(\omega, \tau)$

Таким чином, (11.26) набирає вигляду

$$W_{mk}(\tau) = W_{mk}^{(+)}(\tau) + W_{mk}^{(-)}(\tau), \quad (11.31)$$

де

$$W_{mk}^{(\pm)}(\tau) = \frac{2\pi\tau}{\hbar^2} |v_{mk}|^2 f(\pm\omega, \tau). \quad (11.32)$$

З'ясуємо тепер зміст доданків у (11.31). Доданок  $W_{mk}^{(+)}(\tau)$  є імовірністю квантового переходу  $k \rightarrow m$  атома за час  $\tau$  і має максимальне значення при  $\omega = \frac{1}{\hbar}(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})$ , тобто за умови

$$E_k^{(0)} - \hbar\omega = E_m^{(0)}, \quad (11.33)$$

що відповідає випромінюванню атомом фотона. Доданок  $W_{mk}^{(-)}(\tau)$  теж є імовірністю квантового переходу  $k \rightarrow m$  атома за час  $\tau$ , але має максимальне значення при  $\omega = \frac{1}{\hbar}(E_m^{(0)} - E_k^{(0)})$ , тобто за умови

$$E_k^{(0)} + \hbar\omega = E_m^{(0)}, \quad (11.34)$$

що відповідає поглинанню атомом фотона.

Отже,  $W_{mk}^{(+)}(\tau)$  є імовірністю випромінювання, а  $W_{mk}^{(-)}(\tau)$  — поглинання атомом фотона за час  $\tau$  під дією плоскої монохроматичної електромагнітної хвилі.

Надалі обмежимося розглядом лише випромінювання, тобто доданком

$$W_{mk}^{(+)}(\tau) = \frac{2\pi\tau}{\hbar^2} |v_{mk}|^2 f(\omega, \tau), \quad (11.35)$$

з якого випливає, що ймовірність випромінювання фотона за одиницю часу виражається формулою

$$w_{mk}^{(+)} = \frac{1}{\tau} W_{mk}^{(+)}(\tau) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |v_{mk}|^2 f(\omega, \tau). \quad (11.36)$$

Розглянемо детальніше матричний елемент  $v_{mk}$ . Згідно з (11.21), (11.23), (11.24) його можна записати як

$$v_{mk} = -\frac{1}{2} \xi_0(\vec{k}) \int \Psi_m^{(0)*}(\vec{r}) (\vec{d} e^{-i\vec{k}\vec{r}}) \Psi_k^{(0)}(\vec{r}) d\tau. \quad (11.37)$$

Оцінимо добуток  $(\vec{k}\vec{r})$  у показнику експоненти. В оптичній області  $\lambda = 5 \cdot 10^{-7}$  м, тому  $k = \frac{2\pi}{\lambda} = 10^7$  м<sup>-1</sup>. Координата  $\vec{r}$  входить також до хвильових функцій  $\Psi_m^{(0)}(\vec{r})$ ,  $\Psi_k^{(0)}(\vec{r})$ , які відмінні від нуля лише в області, розміри якої порядку розмірів атома,

тобто  $10^{-10}$  м; тому можна вважати, що  $r \approx 10^{-10}$ . Отже,  $(\bar{k}\bar{r}) = 10^7 \cdot 10^{-10} = 10^{-3}$ .

Малість показника в експоненті  $e^{-i\bar{k}\bar{r}}$  означає, що при її розвиненні в ряд Тейлора за степенями  $(-i\bar{k}\bar{r})$ :

$$e^{-i\bar{k}\bar{r}} = 1 - i\bar{k}\bar{r} + \frac{1}{2}(-i\bar{k}\bar{r})^2 + \dots \quad (11.38)$$

можна обмежитися значенням  $e^{-i\bar{k}\bar{r}} = 1$ . Тоді матричний елемент (11.37) матиме вигляд

$$v_{mk} = -\frac{1}{2} \bar{\epsilon}_0(\bar{k}) \int \Psi_m^{(0)*}(\bar{r}) \bar{d} \Psi_k^{(0)}(\bar{r}) d\tau = -\frac{1}{2} \bar{\epsilon}_0(\bar{k}) \bar{d}_{mk}, \quad (11.39)$$

тобто визначатиметься матричним елементом електродипольного моменту  $\bar{d}_{mk}$ , що відповідає електродипольному наближенню.

Таким чином, ймовірність випромінювання атомом фотона за одиницю часу в електродипольному наближенні визначається згідно з (11.36) і (11.39) як

$$w_{mk}^{(+)} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |\bar{\epsilon}_0(\bar{k}) \bar{d}_{mk}|^2 f(\omega, \tau). \quad (11.40)$$

### 11.3. Співвідношення невизначеностей для енергії та часу. Природна ширина рівнів енергії

Із рис. 26 випливає, що функція  $f(\omega, \tau)$ , а отже, ймовірність випромінювання атомом фотона відмінна від нуля не лише на частоті  $\omega = \omega_{km}$ , а й на інших частотах, які лежать в інтервалі, ширина якого не менша, ніж

$$\Delta\omega = \left(\omega_{km} + \frac{2\pi}{\tau}\right) - \left(\omega_{km} - \frac{2\pi}{\tau}\right) = \frac{4\pi}{\tau}. \quad (11.41)$$

Помноживши (11.41) на  $\hbar$  та пропустивши  $4\pi$  як неістотний порівняно з  $\hbar$  множник, дістанемо

$$\Delta(\hbar\omega)\tau = \hbar. \quad (11.42)$$

У цьому співвідношенні  $\tau$  є інтервалом часу, протягом якого атом здійснює квантовий перехід  $k \rightarrow m$ ; тому  $\tau$  можна розглядати як час життя атома у квантовому стані  $\Psi_k^{(0)}$ . З іншого боку, враховуючи, що точний момент часу квантового переходу невідомий, можна вважати, що  $\tau$  має також зміст невизначеності часу  $\Delta t$ .

Величина  $\Delta(\hbar\omega)$  є невизначеністю енергії фотона, яка виникає внаслідок невизначеності енергії атома у стані  $\Psi_k^{(0)}$  і яку позначимо як  $\Delta E$ . Тоді (11.42) можна узагальнити та записати у вигляді співвідношення невизначеностей для енергії і часу:

$$\Delta E \Delta t = \hbar. \quad (11.43)$$

Таким чином, у співвідношенні невизначеностей (11.43)  $\Delta t$  має зміст часу життя квантової системи у деякому квантовому стані, а  $\Delta E$  слід розглядати як невизначеність енергії системи в цьому стані, тобто як ширину відповідного рівня енергії.

Час життя атома в кожному квантовому стані завжди обмежений у зв'язку з процесами випромінювання і поглинання; отже,  $\Delta t \neq \infty$ , а  $\Delta E \neq 0$ . Це означає, що кожен квантовий рівень енергії має обов'язкову, зумовлену спонтанними квантовими переходами, ширину  $\Delta E$ , яка називається *природною*, або *радіаційною шириною*

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t} = \frac{\hbar}{\tau}. \quad (11.44)$$

Частотну природну ширину рівня записують у вигляді

$$\Gamma = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{1}{\tau}. \quad (11.45)$$

Ширина рівня  $\Gamma$  і час життя  $\tau$  мають зміст середніх квантовомеханічних значень.

Природна ширина рівнів обумовлює природну ширину спектральних ліній, яка теж порядку  $\Gamma$ .

Експериментальні дані свідчать, що характерний час життя атома у збудженому стані  $\tau = 10^{-8}$  с; тому характерне значення природної ширини рівнів та спектральних ліній  $\Gamma = 10^8$  с<sup>-1</sup>. Нагадаємо, що частоти спектральних ліній випромінювання атомів мають значення порядку  $\omega = 10^{15}$  с<sup>-1</sup>.

Різні рівні енергії атома мають різний час життя і природну ширину. У принципі, чим вищий рівень, тим більше існує різних варіантів переходу на нижчі рівні, а отже, тим меншим буде час життя атома на ньому та тим більшою буде його ширина. Тому, як правило, найменшу ширину має основний рівень енергії атома. Існують, однак, метастабільні рівні, для яких  $\tau \gg 10^{-8}$  с, а  $\Gamma \ll 10^8$  с<sup>-1</sup>. Переходи з них заборонені правилами відбору.

Розширення рівнів енергії та спектральних ліній спричинюється також іншими чинниками: ефектом Доплера, зіткненням атомів, міжатомною взаємодією і т. д. Вони зумовлюють ширину рівнів та спектральних ліній, яка значно перевищує природну.

Проте роль таких чинників можна радикально обмежити, тоді як від природної ширини позбавитися неможливо.

Співвідношення невизначеностей для енергії і часу потребує деяких зауважень щодо закону збереження енергії в мікросвіті.

Класична механіка, як уже багаторазово підкреслювалось, дає змогу знати точні значення координати, імпульсу, кінетичної та потенціальної енергії тощо частинки (матеріальної точки) в довільний момент часу. Тому у класичній механіці закон збереження енергії виконується в замкненій системі теж у довільний момент часу протягом взаємодії, до якої він застосовується. Зокрема, з погляду класичної механіки при проходженні частинкою потенціального бар'єра закон збереження енергії має виконуватися у будь-який момент часу протягом перебування частинки в області бар'єра.

У квантовій механіці така деталізація неможлива, оскільки не всі величини мають одночасно точні значення. Тому в мікросвіті закон збереження енергії слід розуміти так, що енергія повинна мати однакові значення до і після взаємодії, але деталі самого процесу взаємодії не розглядаються; вони в класичному розумінні не існують і є своєрідним «чорним ящиком». У тунельному ефекті енергія частинки  $E$  до та після бар'єра має однакове значення, а отже, зберігається; однак деталі проходження частинкою бар'єра квантова механіка не розглядає, посилаючись на співвідношення (11.43). Подібна ситуація виникає також при випромінюванні атомом фотона: квантова механіка розраховує імовірність квантового переходу, але механізм самого переходу не розглядає.

Розглянемо ще один аспект застосування співвідношення невизначеностей для енергії і часу.

Існує широкий клас нестабільних елементарних частинок з часом життя  $10^{-22} \dots 10^{-23}$  с, які називаються *резонансами*. За такий час частинка встигає зміститись (навіть зі швидкістю світла) на відстань порядку  $10^{-15} \dots 10^{-14}$  м, тому не утворює сліду (треку) в реєструвальній камері. У зв'язку з цим час життя резонансів спочатку оцінювався за допомогою співвідношення (11.43). Так, при дослідженні залежності ймовірності (перерізу) розсіяння піонів на нуклонах від ефективної енергії системи, тобто від суми власної та кінетичної енергії піона і нуклона, були виявлені різкі піки. Вони свідчили, що піон та нуклон на короткий час утворюють нові елементарні частинки з відповідними значеннями маси, електричного заряду, спіну, ізоспіну, баріонного заряду, дивності.

Ефективна енергія, що відповідає піку, є енергією (масою) нової частинки, а ширина піка  $\Gamma$  (в одиницях енергії) визначає час її життя  $\tau = \hbar/\Gamma$ . Характерним виявилось значення  $\Gamma \approx 100$  МеВ, яко-

му відповідає середній час життя частинки-резонансу  $\tau = 10^{-23}$  с. У зв'язку з цим у таблицях елементарних частинок для резонансів замість часу життя  $\tau$  вказується ширина рівня  $\Gamma$ .

### 11.4. Правила відбору

Згідно з (11.40) імовірність випромінювання фотона атомом в електродипольному наближенні відмінна від нуля, якщо відмінний від нуля матричний елемент електричного дипольного моменту атома

$$\vec{d}_{mk} = \int \Psi_m^{(0)*}(\vec{r}) \vec{d} \Psi_k^{(0)}(\vec{r}) d\tau. \quad (11.46)$$

Для обчислення цього інтеграла треба знати явний вигляд хвильових функцій атома. З розд. 5 відомо хвильові функції атомів з одним оптичним (зовнішнім) електроном

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) A_l^{|m|} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (11.47)$$

Вигляд поліномів  $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ ,  $R_{nl}(r)$  наведено у п. 5.1, 5.3. Таким чином, квантовим індексам  $m$ ,  $k$  в (11.46) відповідають трійки квантових чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m$ .

Хвильові функції (11.47) записано у полярній системі координат, тому електродипольний момент оптичного електрона теж запишемо у цій системі:

$$\vec{d} = -e\vec{r} = -e(\vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z) = -er(\vec{i} \sin \theta \cos \varphi + \vec{j} \sin \theta \sin \varphi + \vec{k} \cos \theta). \quad (11.48)$$

Тут  $\vec{i}$ ,  $\vec{j}$ ,  $\vec{k}$  залишаються оортами декартової системи координат.

Підставивши (11.48) та (11.47) в (11.46), замінивши  $m$  на  $n_1$ ,  $l_1, m_1$ , а  $k$  на  $n_2, l_2, m_2$  і врахувавши, що поліноми  $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ ,  $R_{nl}(r)$  є дійсними функціями, а диференціал  $d\tau$  у полярній системі має вигляд

$$d\tau = dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi,$$

дістанемо

$$\begin{aligned} \vec{d}_{n_1 l_1 m_1; n_2 l_2 m_2} = & -e A_{l_1}^{|m_1|} |A_{l_2}^{|m_2|}| \int dr R_{n_1 l_1}(r) r^3 R_{n_2 l_2}(r) \int d\theta d\varphi e^{-im_1 \varphi} \times \\ & \times P_{l_1}^{|m_1|}(\cos \theta) (\vec{i} \sin \theta \cos \varphi + \vec{j} \sin \theta \sin \varphi + \vec{k} \cos \theta) \times \\ & \times P_{l_2}^{|m_2|}(\cos \theta) e^{im_2 \varphi} \sin \theta d\theta d\varphi. \end{aligned} \quad (11.49)$$

Обчислимо спочатку інтеграл по  $\varphi$  доданку, що містить  $\cos \varphi$ :

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} e^{-im_1\varphi} \cos \varphi e^{im_2\varphi} d\varphi &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{-im_1\varphi} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) e^{im_2\varphi} d\varphi = \\ &= \frac{e^{i2\pi(m_2-m_1+1)} - 1}{2i(m_2-m_1+1)} + \frac{e^{i2\pi(m_2-m_1-1)} - 1}{2i(m_2-m_1-1)} = \pi\delta_{m_2, m_1-1} + \pi\delta_{m_2, m_1+1}. \end{aligned} \quad (11.50)$$

Отже, інтеграл (11.50) відмінний від нуля за умови  $\Delta m = m_2 - m_1 = \pm 1$ .

Такий самий результат одержимо при обчисленні інтеграла по  $\varphi$  доданку в (11.49), який містить  $\sin \varphi$ . Нарешті, інтеграл по  $\varphi$  доданку з  $\vec{k} \cos \theta$

$$\int_0^{2\pi} e^{-im_1\varphi} e^{im_2\varphi} d\varphi = \int_0^{2\pi} e^{i(m_2-m_1)\varphi} d\varphi = 2\pi\delta_{m_1, m_2}, \quad (11.51)$$

тобто він відмінний від нуля, якщо  $\Delta m = m_2 - m_1 = 0$ .

Інтеграли по  $r$  та  $\theta$  в (11.49) значно складніші; тому наведемо лише результат їх обчислень: вони відмінні від нуля за умови, що  $\Delta l = n_2 - n_1 \in Z$ ,  $\Delta l = \pm 1$ .

Таким чином, квантовий перехід з випромінюванням фотона можливий, тобто  $\vec{d}_{mk} \neq 0$ , якщо виконуються умови

$$\Delta l \in Z, \Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1, \quad (11.52)$$

які називаються *правилами відбору для оптичного електрона атома*.

Правила відбору (11.52) дають змогу пояснити вигляд спектрів випромінювання атомів з одним оптичним електроном. Для прикладу розглянемо спектри випромінювання атомів гідрогену і натрію.

Енергія атома гідрогену залежить лише від головного квантового числа  $n$ , якому відповідають кілька значень квантових чисел  $l$  та  $m$ . Тому для довільних двох рівнів енергії атома гідрогену обов'язково знайдуться такі значення чисел  $l$  і  $m$ , які задовольняють правила відбору  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0, \pm 1$ . Це означає, що в атомі гідрогену квантові переходи дозволені між довільними рівнями.

Структуру спектра енергії атома гідрогену зображено на рис. 27. Хвильові числа спектральних ліній обчислюються за формулою Бальмера



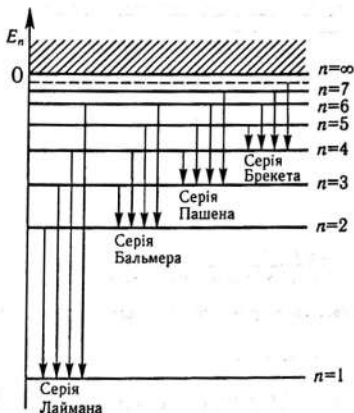


Рис. 27. Спектральні серії атома гідрогену

$$\nu_{mn}^* = \frac{1}{\lambda_{mn}} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

де  $R = \frac{m_0 e^4}{64\pi^3 \hbar^3 \epsilon_0^2 c}$  — стала Рідберга;  $n$  — головне квантове число стану, в який відбувається перехід;  $m$  — значення головного квантового числа стану, з якого відбувається перехід.

В атомі натрію енергія оптичного електрона визначається квантовими числами  $n, l$ . Його рівні енергії без урахування тонкої структури схематично показано на рис. 28. За правилом  $\Delta l = \pm 1$  рівні  $s$  комбінують з рівнями  $p$ , рівні  $p$  — з рівнями  $s$  і  $d$ , рівні  $d$  — з рівнями  $p$  та  $f$  тощо. Відповідно до цього утворюються спектральні серії: головна ( $3s - np$ ), різка ( $3p - ns$ ), дифузна ( $3p - nd$ ), фундаментальна ( $3d - nf$ ). Назви цих серій зумовили позначення станів  $s, p, d, f, \dots$ .

При врахуванні спіну, коли стан електрона визначається квантовими числами  $n, l, j, m_j$  (див. п. 6.3), правила відбору мають вигляд

$$\Delta l \in Z, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1, \Delta m_j = 0, \pm 1.$$

Установимо ще правило відбору для лінійного гармонічного осцилятора. Матричний елемент електродипольного моменту осцилятора масою  $m$  з електричним зарядом  $e$  при враху-

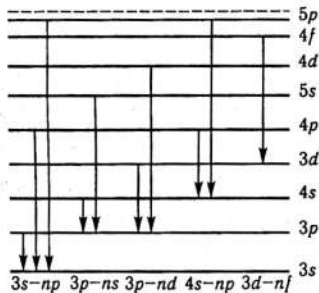


Рис. 28. Рівні енергії та спектральні серії атома натрію

ванні (4.92) має вигляд

$$\begin{aligned}
 d_{nk} &= (ex)_{nk} = e \int \Psi_n^*(x) x \Psi_k(x) dx = e \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int \Psi_n^*(\xi) \xi \Psi_k(\xi) d\xi = \\
 &= e \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int \Psi_n^*(\xi) \left[ \sqrt{\frac{k}{2}} \Psi_{k-1}(\xi) + \sqrt{\frac{k+1}{2}} \Psi_{k+1}(\xi) \right] d\xi = \\
 &= e \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left[ \sqrt{\frac{k}{2}} \delta_{n,k-1} + \sqrt{\frac{k+1}{2}} \delta_{n,k+1} \right].
 \end{aligned}$$

Тому електродипольні переходи осцилятора можливі при  $n = k \pm 1$ , тобто між сусідніми рівнями, а правило відбору записується як  $\Delta l = \pm 1$ .

### 11.5. Спонтанне та індуковане випромінювання. Коефіцієнти Ейнштейна

Формула (11.40) виражає ймовірність випромінювання фотона за одиницю часу внаслідок квантового переходу атома зі стану  $\Psi_k^{(0)}$  у стан  $\Psi_m^{(0)}$ . Випромінений фотон має частоту  $\omega = \frac{1}{\hbar} (E_k^{(0)} - E_m^{(0)})$  та деякий напрям хвильового вектора. Проте одній і тій самій частоті  $\omega$  відповідає багато різних квантових станів фотона, що означає існування багатьох каналів (можливостей) випромінювання, тобто збільшення його ймовірності. Тому, щоб знайти повну ймовірність випромінювання фотона атомом, ймовірність (11.40) слід помножити на густину квантових станів фотона та

проінтегрувати результат за всіма можливими частотами і напрямками хвильового вектора.

Почнемо з числа квантових станів фотона. Для цього розглянемо спочатку класичну частинку, стан якої визначається шістьма параметрами  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ . Введемо *фазовий простір* — абстрактний шестивимірний, у даному разі простір, на осях якого відкладаються вказані параметри. Стан частинки в ньому зображається фазовою точкою.

Припустимо тепер, що частинка має квантові властивості, проте з міркування зручності ми хочемо користуватися фазовим простором, тобто координатами й імпульсами. Тоді слід ураховувати, що вказані параметри матимуть невизначеності  $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z$ , внаслідок чого фазова точка «розмиється» у *квантову комірку* об'ємом

$$\Delta\gamma = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z. \quad (11.53)$$

Використаємо співвідношення невизначеностей, які у цьому контексті прийнято записувати у вигляді

$$\Delta x \Delta p_x = 2\pi\hbar, \quad \Delta y \Delta p_y = 2\pi\hbar, \quad \Delta z \Delta p_z = 2\pi\hbar. \quad (11.54)$$

Тоді об'єм квантової комірки

$$\Delta\gamma = (2\pi\hbar)^3. \quad (11.55)$$

Отже, стан квантової частинки зобразиться у фазовому просторі не фазовою точкою, а квантовою коміркою об'ємом  $(2\pi\hbar)^3$ . Це дає змогу знайти число квантових станів частинки. Зокрема, фізично нескінченно малому об'єму фазового простору

$$d\gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z \equiv dV dV_p, \quad dV_p = dp_x dp_y dp_z \quad (11.56)$$

відповідає число квантових станів

$$dg = \frac{d\gamma}{\Delta\gamma} = \frac{dV dV_p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (11.57)$$

Записавши  $dV_p$  у полярній системі координат у вигляді  $dV_p = p^2 dp d\Omega$ , де  $d\Omega$  — нескінченно малий тілесний кут, дістанемо

$$dg = \frac{p^2 dp dV d\Omega}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (11.58)$$

Застосуємо цю формулу до фотона. Будемо вважати, що він знаходиться в об'ємі  $V$ , має певну поляризацію та імпульс  $p = \hbar\omega/c$ . Тоді число його квантових станів, яке відповідає інтер-

валу частоти  $d\omega$  і напрямку руху (напряму хвильового вектора  $\vec{k}$ ) всередині тілесного кута  $d\Omega$ , визначиться як

$$dg = \frac{\omega^2 V d\omega d\Omega}{(2\pi c)^3}. \quad (11.59)$$

Помноживши (11.40) на (11.59), дістанемо віднесену до одиниці часу ймовірність випромінювання атомом фотона певної поляризації з частотою в інтервалі від  $\omega$  до  $\omega + d\omega$  та хвильовим вектором усередині тілесного кута  $d\Omega$ :

$$dw_{mk} = w_{mk}^{(+)} dg = \frac{\omega^2 V}{16\pi^2 \hbar^2 c^3} \left| \vec{\epsilon}_0(\vec{k}) \vec{d}_{mk} \right|^2 f(\omega, \tau) d\omega d\Omega. \quad (11.60)$$

Вектор  $\vec{\epsilon}_0(\vec{k})$  можна записати у вигляді  $\vec{\epsilon}_0(\vec{k}) = \epsilon_0(\vec{k}) \vec{u}(\vec{k})$ , де  $\vec{u}(\vec{k})$  — одиничний вектор поляризації; тому

$$\left| \epsilon_0(\vec{k}) \vec{d}_{mk} \right|^2 = \epsilon_0^2(\vec{k}) \left| \vec{U}(\vec{k}) \vec{d}_{mk} \right|^2 = \epsilon_0^2(k) \left| d_{mk} \right|^2 \cos^2 \alpha, \quad (11.61)$$

де  $\alpha$  — кут між векторами  $\vec{U}(\vec{k})$  і  $\vec{d}_{mk}$ .

Підставивши (11.61) в (11.60), матимемо

$$dw_{mk} = \frac{\omega^2 V \epsilon_0^2(\vec{k})}{16\pi^2 \hbar^2 c^3} \left| \vec{d}_{mk} \right|^2 \cos^2 \alpha f(\omega, \tau) d\omega d\Omega. \quad (11.62)$$

Позначимо число фотонів у стані  $(\omega, \vec{k})$ , з якими взаємодіє атом, через  $N(\omega, \vec{k})$  та врахуємо, що атом взаємодіє також з випромінюваним фотоном (реакція випромінювання). Тоді густина енергії електромагнітного поля

$$\rho(\omega, \vec{k}) = \frac{1}{V} [N(\omega, \vec{k}) + 1] \hbar \omega. \quad (11.63)$$

З іншого боку, в електродинаміці доводиться, що цю величину можна записати у вигляді

$$\rho(\omega, \vec{k}) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_0^2(\vec{k}), \quad (11.64)$$

де  $\epsilon_0$  — електрична стала.

Прирівнявши (11.64) до (11.63), дістанемо

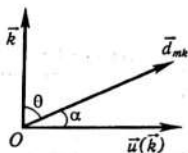
$$\epsilon_0^2(\vec{k}) = \frac{2 [N(\omega, \vec{k}) + 1]}{\epsilon_0 V} \hbar \omega. \quad (11.65)$$

Підставимо (11.65) в (11.62):

$$dw_{mk} = \frac{[N(\omega, \vec{k}) + 1] \omega^3}{8\pi^2 \epsilon_0 \hbar c^3} \left| \vec{d}_{mk} \right|^2 \cos^2 \alpha f(\omega, \tau) d\omega d\Omega. \quad (11.66)$$

Рис. 29. Взаємна орієнтація векторів

Обмежимося далі випадком, коли випромінювання перебуває в термодинамічній рівновазі з речовиною, яку будемо вважати абсолютно чорним тілом із температурою  $T$ . Тоді випромінювання буде ізотропним з довільною поляризацією, тобто  $N(\omega, \vec{k})$  буде величиною незалежною від  $\theta, \varphi$ , яка визначається розподілом Бозе — Ейнштейна:



$$N(\omega, \vec{k}) = \bar{N}(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (11.67)$$

У цьому разі вираз (11.66) набуває вигляду

$$dW_{mk} = \frac{(\bar{N}(\omega) + 1)\omega^3}{8\pi^2 \epsilon_0 \hbar c^3} |\vec{d}_{mk}|^2 \cos^2 \alpha f(\omega, \tau) d\omega d\Omega, \quad (11.68)$$

що дає змогу виконати інтегрування по  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ , тобто за кутами  $\theta$  і  $\varphi$ .

Оскільки поляризація випромінювання довільна, взаємну орієнтацію векторів  $\vec{k}, \vec{u}(\vec{k}), \vec{d}_{mk}$  можна зобразити так, як на рис. 29. Із нього випливає, що  $\cos \alpha = \sin \theta$ , тобто

$$dW_{mk} = \frac{(\bar{N}(\omega) + 1)\omega^3}{8\pi^2 \epsilon_0 \hbar c^3} |\vec{d}_{mk}|^2 \sin^3 \theta f(\omega, \tau) d\omega d\theta d\varphi. \quad (11.69)$$

Інтегруючи вираз (11.69) по  $\theta$  та  $\varphi$ , знаходимо

$$dW_{mk} = \frac{(\bar{N}(\omega) + 1)\omega^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} |\vec{d}_{mk}|^2 f(\omega, \tau) d\omega. \quad (11.70)$$

Ця формула виражає імовірність випромінювання фотона атомом за 1 с в інтервалі частоти  $d\omega$  незалежно від напрямку хвильового вектора.

Звернемося тепер до рис. 26, на якому зображено графік функції  $f(\omega, \tau)$ . В оптичній області  $\omega_{km} \approx 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ; тому при  $\frac{2\pi}{\tau} \ll \omega_{km}$ , тобто при  $\tau \gg \frac{2\pi}{\omega_{km}} \approx 10^{-15} \text{ с}$ , формально можна вважати, що  $\tau \rightarrow \infty$ , а функція  $f(\omega, \tau)$  стає одним із зображень дельта-функції Дірака:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} f(\omega, \tau) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\tau \sin^2 \left[ \frac{1}{2} (\omega_{mk} + \omega) \tau \right]}{2\pi \left[ \frac{1}{2} (\omega_{mk} + \omega) \tau \right]^2} \right\} = \delta(\omega_{mk} + \omega). \quad (11.71)$$

Замінивши в (11.70) функцію  $f(\omega, \tau)$  на  $\delta(\omega_{mk} + \omega)$ , проінтегрувавши результат по  $\omega$  і врахувавши, що

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0), \quad (11.72)$$

остаточно дістанемо

$$W_{mk} = \frac{[\bar{N}(\omega_{km}) + 1] \omega_{km}^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} |\bar{d}_{mk}|^2. \quad (11.73)$$

Формула (11.73) виражає повну ймовірність випромінювання фотона атомом протягом одиниці часу в електродипольному наближенні.

Запишемо (11.73) у вигляді двох доданків:

$$W_{mk} = W_{mk}^{\text{інд}} + W_{mk}^{\text{спон}}, \quad (11.74)$$

де

$$W_{mk}^{\text{інд}} = \frac{\bar{N}(\omega_{km}) \omega_{km}^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} |\bar{d}_{mk}|^2; \quad (11.75)$$

$$W_{mk}^{\text{спон}} = \frac{\omega_{km}^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} |\bar{d}_{mk}|^2. \quad (11.76)$$

Доданок  $W_{mk}^{\text{інд}}$  є ймовірністю вимушеного (індукованого) випромінювання фотона атомом за 1 с, що відбувається під дією зовнішнього електромагнітного поля, тобто під дією зовнішніх фотонів, з якими взаємодіє атом. Число фотонів  $\bar{N}(\omega)$  визначає спектральну густину випромінювання  $\rho(\omega)$  — енергію одиниці об'єму поля випромінювання, віднесену до одиничного інтервалу частоти біля частоти  $\omega$ :

$$\rho(\omega) = \frac{dG}{d\omega} \bar{N}(\omega) \hbar \omega. \quad (11.77)$$

Тут  $dG$  — число квантових станів фотона, яке впливає з формули (11.59), якщо в ній покласти  $V = 1$ , а  $d\Omega$  замінити на повний тілесний кут  $4\pi$  для неполяризованого випромінювання:

$$dG = \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}; \quad \frac{dG}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}. \quad (11.78)$$

Підставивши (11.78) в (11.77), дістанемо

$$\rho(\omega) = \frac{\bar{N}(\omega)\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}. \quad (11.79)$$

Ураховуючи (11.79), імовірність вимушеного випромінювання  $W_{mk}^{\text{інд}}$  можна записати у вигляді

$$W_{mk}^{\text{інд}} = B_{mk}\rho(\omega_{mk}), \quad B_{mk} = \frac{\pi |\bar{d}_{mk}|^2}{3\epsilon_0 \hbar^2}. \quad (11.80)$$

Величина  $B_{mk}$  називається *коефіцієнтом Ейнштейна для вимушеного випромінювання*.

Доданок  $W_{mk}^{\text{спон}}$  в (11.74) відмінний від нуля навіть за відсутності зовнішнього електромагнітного поля. Він визначає імовірність спонтанного (самовільного) випромінювання і називається *коефіцієнтом Ейнштейна для спонтанного випромінювання*. Нагадаємо, що спонтанне випромінювання є наслідком взаємодії атома з вакуумом, точніше, з нульовими коливаннями електромагнітного поля.

## Розділ 12

# ЕЛЕКТРОНИ В КРИСТАЛІ

### 12.1. Кристалічна структура. Пряма й обернена ґратки кристала

Кристалічні тверді тіла складаються з мікрочастинок — атомів, молекул, іонів; тому вони мають описуватися за допомогою квантової механіки. Проте застосування до кристалів методів квантової механіки пов'язане із значними труднощами, зумовленими дуже великим числом мікрочастинок, — порядку сталої Авогадро ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>). Через це число змінних у рівнянні Шредінґера для кристала теж порядку  $10^{23}$ , у зв'язку з чим його точний розв'язок неможливий. Незважаючи на це та користуючись наближеними методами квантової механіки у поєднанні з методами квантової статистики, можна пояснити широке коло електричних, теплових і магнітних властивостей кристалічних твердих тіл.

Кристали мають періодичну структуру: частинки, з яких вони складаються, — атоми, молекули, іони — розміщені у просторі періодично. У реальних кристалах ця періодичність порушується, однак існує *дальній порядок*, тобто на проміжку в кілька тисяч міжатомних відстаней періодичність зберігається. Ми обмежимося розглядом ідеальних кристалів із строго періодичною структурою. Крім того, будемо вважати, що кристал нескінченний. Справді, реальний (скінченний) кристал містить, як уже зазначалося, дуже велике число структурних одиниць; тому основні властивості скінченного та нескінченного кристалів збігаються, хоча існують «поверхневі» властивості скінченного кристала, яких ми не торкаємося.

Періодична структура дає змогу виділити у кристалі паралелепіпед мінімального об'єму, повторенням якого утворюється весь кристал. Він називається *елементарною коміркою* і зображений на рис. 30.

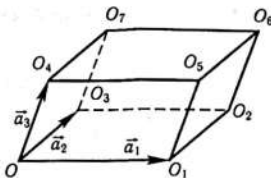
Три некомпланарних вектори  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ , на яких побудовано елементарну комірку, називаються *векторами основних трансляцій*. Весь нескінченний кристал одержимо, уявляючи, що вздовж (та проти) векторів  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  «приставляється» нескінченно велике число таких самих паралелепіпедів.



Рис. 30. Елементарна комірка кристала

Якщо кристал нескінченний, то при його зміщенні (трансляції) на вектори (вектори ґратки)

$$\begin{aligned} \vec{n} &= n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 = \\ &= \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i, \quad n_i \in \mathbb{Z}, \end{aligned} \quad (12.1)$$



він буде суміщуватися сам з собою. Ця властивість називається *трансляційною симетрією кристала*.

Візьмемо точку  $O$  (див. рис. 30) і здійснимо її трансляції на всі можливі вектори ґратки  $\vec{n}$ . Внаслідок цього одержимо у просторі геометричну сукупність ідентичних (еквівалентних) точок  $O, O_1, O_2, \dots, O_7, \dots$ , які утворюють просторову ґратку кристала і називаються *вузлами кристалічної ґратки*. Тому вектори  $\vec{n}$  є *векторами прямої ґратки кристала*.

Якщо атоми (іони, молекули) знаходяться лише у вузлах кристалічної ґратки, то елементарна комірка називається *простою*, або *примітивною*. У цьому разі на елементарну комірку припадає один атом (іон, молекула). Здебільшого елементарна комірка містить два, три і більше атомів; тоді вона називається *складною*.

Для подальших розрахунків потрібно ввести ще *обернену ґратку кристала* з векторами основних трансляцій

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v} [\vec{a}_2 \vec{a}_3]; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v} [\vec{a}_3 \vec{a}_1]; \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v} [\vec{a}_1 \vec{a}_2], \quad (12.2)$$

де  $v$  — об'єм елементарної комірки прямої ґратки, причому

$$v = \vec{a}_1 [\vec{a}_2 \vec{a}_3] = \vec{a}_2 [\vec{a}_3 \vec{a}_1] = \vec{a}_3 [\vec{a}_1 \vec{a}_2]. \quad (12.3)$$

Вектор *оберненої ґратки*  $\vec{g}$  має вигляд

$$\vec{g} = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3, \quad g_i \in \mathbb{Z}. \quad (12.4)$$

Вектори  $\vec{b}_j$  та  $\vec{g}$  мають розмірність оберненої довжини ( $\text{м}^{-1}$ ). Неважко побачити, що

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (12.5)$$

Наприклад, ураховуючи (12.2) і (12.3), дістаємо

$$\vec{a}_1 \vec{b}_1 = \vec{a}_1 \frac{2\pi}{v} [\vec{a}_2 \vec{a}_3] = \frac{2\pi}{v} v = 2\pi; \quad \vec{a}_1 \vec{b}_2 = \vec{a}_1 \frac{2\pi}{v} [\vec{a}_3 \vec{a}_1] = 0,$$

оскільки  $\vec{a}_1 [\vec{a}_3 \vec{a}_1] = \vec{a}_3 [\vec{a}_1 \vec{a}_1] = 0$ .

Наведемо ще одне співвідношення

$$\bar{n}\bar{g} = 2\pi m, m \in Z. \quad (12.6)$$

Справді, на підставі (12.1), (12.4), (12.5) можна записати

$$\bar{n}\bar{g} = \sum_{i=1}^3 n_i \bar{a}_i \sum_{j=1}^3 g_j \bar{b}_j = \sum_{i,j} n_i g_j \cdot 2\pi \delta_{ij} = 2\pi \sum_{i=1}^3 n_i g_i = 2\pi m, m \in Z.$$

## 12.2. Адіабатичне й одноелектронне наближення

Кристал можна розглядати як систему атомних ядер у вузлах кристалічної ґратки та електронів. Ядра коливаються навколо положень рівноваги, а електрони рухаються у полі ядер. Маси ядер набагато більші від мас електронів; тому їхні швидкості набагато менші, ніж швидкості електронів. Це дає змогу використати адіабатичне наближення (див. п. 9.5), тобто на першому етапі розрахунку ядра можна вважати нерухомими і розглядати лише систему електронів у полі нерухомих ядер. Вплив коливань ядер на електронну систему враховується на наступному етапі розрахунку.

З'ясуємо спочатку вигляд гамільтоніана електронів у полі нерухомих ядер. Електрони взаємодіють між собою та з ядрами. Енергія взаємодії  $i$ -го електрона з іншими електронами і ядрами може бути записана як

$$U_i(\bar{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r}_i - \bar{r}_j|} - \sum_k \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r}_i - \bar{R}_k|}. \quad (12.7)$$

Тут  $\bar{r}_i, \bar{r}_j$  — радіуси-вектори електронів;  $\bar{R}_k$  — радіуси-вектори ядер;  $|\bar{r}_i - \bar{r}_j|$  — відстань між  $i$ -м електроном та  $k$ -м ядром;  $z_k e$  — електричний заряд  $k$ -го ядра.

Оператор кінетичної енергії  $i$ -го електрона

$$\hat{T}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i;$$

тому гамільтоніан електронної системи кристала матиме вигляд

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i + U_i(\bar{r}_i) \right\} = \\ &= \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r}_i - \bar{r}_j|} - \sum_k \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{r}_i - \bar{R}_k|} \right\}. \end{aligned} \quad (12.8)$$

Із (12.7) випливає, що потенціальна енергія  $U_i(\vec{r}_i)$ , а отже, і гамільтоніан (12.8) залежать від координат усіх електронів; тому рівняння Шредінгера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (12.9)$$

залишається нерозв'язним та потребує подальшого спрощення. З цією метою скористаємося методом самоузгодженого поля Хартрі — Фока (див. п. 9.1) і замінімо потенціальну енергію (12.7), залежну від координат усіх електронів, енергією  $i$ -го електрона у деякому усередненому за координатами інших електронів самоузгодженому полі  $V_i(\vec{r}_i)$ , яка залежить лише від координат  $i$ -го електрона.

Явний вигляд функції  $V_i(\vec{r}_i)$  невідомий і знайти його надзвичайно складно, але з трансляційної симетрії кристала випливає, що вказана функція має бути періодичною, тобто

$$V_i(\vec{r}_i) = V_i(\vec{r}_i + \vec{n}). \quad (12.10)$$

Умови (12.10) достатньо для здобуття низки важливих висновків.

Після заміни потенціальної енергії  $U_i(\vec{r}_i)$  самоузгодженим потенціалом  $V_i(\vec{r}_i)$  гамільтоніан (12.8) набере вигляду

$$\hat{H} = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i + V_i(\vec{r}_i) \right\} = \sum_i \hat{H}_i, \quad (12.11)$$

тобто вигляду суми гамільтоніанів формально незв'язаних електронів:

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i + V_i(\vec{r}_i). \quad (12.12)$$

У системі незв'язаних частинок енергія системи дорівнює сумі їхньої енергії, а хвильова функція — добуток хвильових функцій окремих частинок, які визначаються з рівняння Шредінгера для однієї частинки (див. п. 8.2). У цьому разі рівняння Шредінгера для окремого електрона кристала має вигляд

$$\hat{H}_i \Psi_i = E_i \Psi_i,$$

або, використовуючи гамільтоніан (12.12) і пропускаючи номер електрона  $i$ ,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}). \quad (12.13)$$

Таким чином, за допомогою методу самоузгодженого поля багатоелектронна задача з гамільтоніаном (12.8) зводиться до одноелектронної задачі (12.13).

Здобутий висновок слід доповнити істотним зауваженням. Метод самоузгодженого поля дає змогу знайти енергію та хвильові функції електронів, які в нульовому наближенні, тобто без урахування взаємодії з іншими електронами і спінових взаємодій, перебувають у різних квантових станах  $\alpha$ . Оскільки кристал складається з атомів, а атомні електрони без урахування спіну знаходяться у станах, що визначаються квантовими числами  $n, l, m$ , індекс  $\alpha$  еквівалентний цим трьом квантовим числам. Отже, рівняння Шредінгера (12.13) слід записати у вигляді

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(\vec{r}) \right] \Psi_\alpha(\vec{r}) = E_\alpha \Psi_\alpha(\vec{r}) \quad (12.14)$$

за умови періодичності функції  $V(\vec{r})$ :

$$V(\vec{r} + \vec{n}) = V(\vec{r}). \quad (12.15)$$

### 12.3. Оператор трансляції. Хвильовий вектор. Хвильова функція Блоха

Рівняння Шредінгера (12.14) розв'язується лише наближено за певних припущень щодо самоузгодженого потенціалу  $V(\vec{r})$ , але деякі важливі висновки стосовно хвильових функцій  $\Psi_\alpha(\vec{r})$  та енергії  $E_\alpha$  можна одержати, використовуючи трансляційну симетрію кристала.

При зміщенні (трансляції) на вектор ґратки

$$\vec{n} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

нескінченний кристал суміщується сам з собою, тобто кристал інваріантний щодо операції трансляції. Оператор трансляції  $\hat{T}(\vec{n})$  визначимо так:

$$\hat{T}(\vec{n}) \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{n}). \quad (12.16)$$

Внаслідок трансляційної симетрії оператор  $\hat{T}(\vec{n})$  комутує з оператором Гамільтона (12.12):

$$\hat{T}(\vec{n}) \hat{H} = \hat{H} \hat{T}(\vec{n});$$

тому хвильова функція  $\Psi(\vec{r})$  є власною функцією оператора трансляції, тобто

$$\hat{T}(\vec{n}) \Psi(\vec{r}) = t_{\vec{n}} \Psi(\vec{r}), \quad (12.17)$$

де  $t_{\vec{n}}$  — власне значення оператора  $\hat{T}(\vec{n})$ .

Прирівнюючи квадрати модулів правих частин (12.16) і (12.17), дістаємо

$$|\Psi(\vec{r} + \vec{n})|^2 = |t_{\vec{n}}|^2 |\Psi(\vec{r})|^2. \quad (12.18)$$

Отже,

$$\int |\Psi(\vec{r} + \vec{n})|^2 dV = |t_{\vec{n}}|^2 \int |\Psi(\vec{r})|^2 dV.$$

Правий інтеграл дорівнює одиниці згідно з умовою нормування хвильової функції. У лівому інтегралі вектор  $\vec{n}$  є сталою величиною відносно інтегрування; тому, ввівши позначення  $\vec{r} + \vec{n} = \vec{R}$ , знайдемо

$$\int |\Psi(\vec{r} + \vec{n})|^2 dx dy dz = \int |\Psi(\vec{R})|^2 dR_x dR_y dR_z = 1.$$

Таким чином, із (12.18) випливає, що  $|t_{\vec{n}}|^2 = 1$ , а отже, власне значення оператора трансляції має вигляд

$$t_{\vec{n}} = e^{i\vec{k}\vec{n}}. \quad (12.19)$$

Показник експоненти має бути безрозмірним числом, тому вектор  $\vec{k}$  має розмірність  $m^{-1}$ . Він називається *хвильовим вектором*, а його модуль дорівнює  $2\pi/\lambda$ , де  $\lambda$  — довжина хвилі де Бройля.

Переписавши (12.17) у вигляді

$$\hat{T}(\vec{n})\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{n}}\Psi(\vec{r}), \quad (12.20)$$

робимо висновок, що хвильова функція електрона кристала залежить від хвильового вектора  $\vec{k}$ ; тому з урахуванням інших квантових чисел  $\alpha$  слід записати

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}). \quad (12.21)$$

Відповідно до (12.21) рівняння Шредінгера (12.14) запишеться як

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(\vec{r}) \right] \Psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}) = E_{\alpha}(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}), \quad (12.22)$$

тобто енергія електрона є функцією хвильового вектора.

Розглянемо два стани електрона: стан  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  (індекс  $\alpha$  поки що опускаємо), якому відповідає енергія  $E(\vec{k})$ , та стан  $\Psi_{\vec{k}+\vec{g}}(\vec{r})$ , якому відповідає енергія  $E(\vec{k}+\vec{g})$ , де  $\vec{g}$  — вектор оберненої ґратки (12.4). Подіємо на функції  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  і  $\Psi_{\vec{k}+\vec{g}}(\vec{r})$  оператором трансляції  $\hat{T}(\vec{n})$ , урахуовуючи (12.20), (12.6):

$$\hat{T}(\vec{n})\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{n}}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}); \quad (12.23)$$

$$\hat{T}(\vec{n})\Psi_{\vec{k}+\vec{g}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}+\vec{g})\vec{n}}\Psi_{\vec{k}+\vec{g}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{n}}\Psi_{\vec{k}+\vec{g}}(\vec{r}), \quad (12.24)$$

$$e^{i\vec{g}\vec{n}} = e^{i2\pi m} = 1, m \in \mathbb{Z}.$$

Із (12.23) випливає, що функції  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  та  $\Psi_{\vec{k}+\vec{g}}(\vec{r})$  є власними функціями оператора  $\hat{T}(\vec{n})$ , яким відповідають однакові власні значення  $e^{i\vec{k}\vec{n}}$ ; тому внаслідок комутації операторів  $\hat{T}(\vec{n})$  і  $\hat{H}$  хвильовим функціям  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  та  $\Psi_{\vec{k}+\vec{g}}(\vec{r})$  відповідають однакові власні значення оператора  $\hat{H}$ :

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{g}), \quad (12.25)$$

тобто енергія електрона є періодичною функцією хвильового вектора  $\vec{k}$  з періодом  $\vec{g}$ . Мінімальне (відмінне від нуля) значення вектора  $\vec{g}$  згідно з (12.4) визначається як

$$\vec{g}_{\min} = \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v} [\vec{a}_2 \vec{a}_3], & g_1 = 1, g_2 = g_3 = 0; \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v} [\vec{a}_3 \vec{a}_1], & g_2 = 1, g_1 = g_3 = 0; \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v} [\vec{a}_1 \vec{a}_2], & g_3 = 1, g_1 = g_2 = 0. \end{cases} \quad (12.26)$$

Вектор  $\vec{k}$  є вектором у просторі оберненої ґратки. Область  $\vec{k}$ -простору, тобто простору оберненої ґратки з центром у точці  $\vec{k} = 0$ , яка визначається умовою (12.26), називається *першою зоною Бриллюена*. Її значення полягає у тому, що всі її точки, тобто значення вектора  $\vec{k}$ , відповідають фізично нееквівалентним станам. Значенням вектора  $\vec{k}$ , що знаходяться поза межами першої зони Бриллюена, відповідають еквівалентні вектори  $\vec{k}$  (в сенсі (12.25)) у першій зоні Бриллюена.

Розглянемо для прикладу кубічну ґратку з примітивною елементарною коміркою у вигляді куба з ребром  $a$ , тобто випадок, коли

$$|a_1| = a_x = |a_2| = a_y = |a_3| = a_z = a.$$

Тоді з (12.2) і (12.3) випливає, що

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{[\vec{a}_2 \vec{a}_3]}{\vec{a}_1 [\vec{a}_2 \vec{a}_3]} = \frac{2\pi}{\vec{a}_1} = \vec{a}_1 \frac{2\pi}{a_1^2} = \vec{a}_1 \frac{2\pi}{a^2}, \quad |\vec{b}_1| = \frac{2\pi}{a};$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{[\vec{a}_3 \vec{a}_1]}{\vec{a}_2 [\vec{a}_3 \vec{a}_1]} = \frac{2\pi}{\vec{a}_2} = \vec{a}_2 \frac{2\pi}{a_2^2} = \vec{a}_2 \frac{2\pi}{a^2}, \quad |\vec{b}_2| = \frac{2\pi}{a};$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{[\vec{a}_1 \vec{a}_2]}{\vec{a}_3 [\vec{a}_1 \vec{a}_2]} = \frac{2\pi}{\vec{a}_3} = \vec{a}_3 \frac{2\pi}{a_3^2} = \vec{a}_3 \frac{2\pi}{a^2}, \quad |\vec{b}_3| = \frac{2\pi}{a}.$$

У цьому разі перша зона Бриллюена має вигляд куба з ребрами  $\frac{2\pi}{a}$ . Якщо точку  $k=0$  вибрати в центрі куба, то компоненти вектора  $\bar{k}$  можуть мати значення в таких інтервалах:

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a} \leq k_y \leq \frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a} \leq k_z \leq \frac{\pi}{a}. \quad (12.27)$$

У реального кристала обмежені розміри. Припустимо, що він має форму паралелепіпеда з ребрами вздовж векторів  $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$  завдовжки  $N_1 a_1, N_2 a_2, N_3 a_3$ . Тоді число елементарних комірок кристала  $N = N_1 N_2 N_3$ .

При зміщенні на вектор ґратки  $\bar{n}$  кристал обмежених розмірів не суміщається сам з собою, тобто не має трансляційної симетрії, але містить дуже велике число атомів ( $N \sim N_A$ ), внаслідок чого його об'ємні властивості мають збігатися з властивостями нескінченного кристала, що має трансляційну симетрію. У зв'язку з цим на кристал накладають граничні умови, якими враховують його скінченність, що дає змогу використовувати трансляційну симетрію. Вони називаються *циклічними умовами Борна* — Кармана і зводяться ось до чого.

Уявимо, що до реального кристала у вигляді паралелепіпеда приставлено вздовж ребер  $N_1 \bar{a}_1, N_2 \bar{a}_2, N_3 \bar{a}_3$  нескінченно велике число таких самих паралелепіпедів, внаслідок чого утворюється нескінченний кристал. Однак тоді при зміщенні деякої точки основного кристала на вектори  $N_1 \bar{a}_1, N_2 \bar{a}_2, N_3 \bar{a}_3$  одержимо еквівалентні точки в сусідніх кристалах, тобто

$$\hat{T}(N_j \bar{a}_j) \Psi_{\bar{k}}(\bar{r}) = \Psi_{\bar{k}}(\bar{r}), \quad j=1, 2, 3.$$

Згідно з (12.20)

$$\hat{T}(N_j \bar{a}_j) \Psi_{\bar{k}}(\bar{r}) = e^{i\bar{k} N_j \bar{a}_j} \Psi_{\bar{k}}(\bar{r});$$

тому

$$e^{i\bar{k} N_j \bar{a}_j} \Psi_{\bar{k}}(\bar{r}) = \Psi_{\bar{k}}(\bar{r}),$$

або

$$e^{i\bar{k} N_j \bar{a}_j} = 1.$$

Це рівняння має розв'язок

$$\bar{k} N_j \bar{a}_j = 2\pi \nu_j, \quad \nu_j \in Z. \quad (12.28)$$

Співвідношення (12.28) задовольняється, якщо

$$\bar{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{\nu_i}{N_i} \bar{b}_i = \frac{\nu_1}{N_1} \bar{b}_1 + \frac{\nu_2}{N_2} \bar{b}_2 + \frac{\nu_3}{N_3} \bar{b}_3. \quad (12.29)$$

Дійсно, враховуючи (12.5), маємо

$$\bar{k}N_j\bar{a}_j = \sum_{i=1}^3 \frac{v_i}{N_i} \bar{b}_i N_j \bar{a}_j = \sum_{i=1}^3 \frac{v_i}{N_i} N_j \delta_{ij} \cdot 2\pi = 2\pi v_j.$$

Для векторів  $\bar{k}$  у першій зоні Бриллюена ( $\bar{k} \leq \bar{b}_1, \bar{b}_2, \bar{b}_3$ )

$$-\frac{N_1}{2} \leq v_1 \leq \frac{N_1}{2}, \quad -\pi \leq \bar{k}\bar{a}_j \leq \pi, \quad (12.30)$$

тобто

$$-\frac{N_1}{2} \leq v_1 \leq \frac{N_1}{2}, \quad -\frac{N_2}{2} \leq v_2 \leq \frac{N_2}{2}, \quad -\frac{N_3}{2} \leq v_3 \leq \frac{N_3}{2}. \quad (12.31)$$

Таким чином, у кристалі скінченних розмірів хвильовий вектор електрона має дискретні значення, число яких дорівнює числу елементарних комірок  $N = N_1 N_2 N_3$ .

Знайдемо тепер загальний вигляд хвильової функції електрона. Відповідно до (12.16) і (12.20) можна записати

$$\Psi_{\bar{k}}(\bar{r} + \bar{n}) = e^{i\bar{k}\bar{n}} \Psi_{\bar{k}}(\bar{r}),$$

тобто

$$\Psi_{\bar{k}}(\bar{r}) = e^{-i\bar{k}\bar{n}} \Psi_{\bar{k}}(\bar{r} + \bar{n}) = e^{i\bar{k}\bar{r}} e^{-i\bar{k}(\bar{r} + \bar{n})} \Psi_{\bar{k}}(\bar{r} + \bar{n}). \quad (12.32)$$

Якщо ввести позначення

$$e^{-i\bar{k}(\bar{r} + \bar{n})} \Psi_{\bar{k}}(\bar{r} + \bar{n}) = U_{\bar{k}}(\bar{r}),$$

то хвильову функцію (12.32) можна записати у вигляді

$$\Psi_{\bar{k}}(\bar{r}) = U_{\bar{k}}(\bar{r}) e^{i\bar{k}\bar{r}}. \quad (12.33)$$

Покажемо, що множник  $U_{\bar{k}}(\bar{r})$  має властивість періодичності:

$$\begin{aligned} U_{\bar{k}}(\bar{r} + \bar{n}') &= e^{-i\bar{k}(\bar{r} + \bar{n} + \bar{n}')} \Psi_{\bar{k}}(\bar{r} + \bar{n} + \bar{n}') = \\ &= e^{-i\bar{k}(\bar{r} + \bar{n} + \bar{n}')} e^{i\bar{k}\bar{n}'} \Psi_{\bar{k}}(\bar{r} + \bar{n}) = \\ &= e^{-i\bar{k}(\bar{r} + \bar{n})} \Psi_{\bar{k}}(\bar{r} + \bar{n}) = U_{\bar{k}}(\bar{r}). \end{aligned}$$

Таким чином, хвильову функцію електрона кристала можна записати у вигляді (12.33). Ця функція називається *хвильовою функцією Блоха* (1928 р.).

Множник  $e^{i\bar{k}\bar{r}}$  є координатною частиною плоскої монохроматичної хвилі де Бройля



$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = A e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$$

тому функція  $U_{\vec{k}}(\vec{r})$  відіграє роль амплітуди, яка внаслідок періодичності є модульованою. Отже, хвильова функція Блоха (12.33) є плоскою хвилею де Бройля з модульованою амплітудою.

Вигляд множника  $U_{\vec{k}}(\vec{r})$  можна знайти, підставивши функцію (12.33) у рівняння Шредінгера (12.14) та розв'язавши його.

## 12.4. Зонна структура спектра енергії електрона

Щоб знайти спектр енергії електрона кристала, необхідно розв'язати рівняння Шредінгера (12.22), що містить невідомий самоузгоджений потенціал  $V(\vec{r})$ . Тому його розв'язок пов'язаний з певними спрощеннями і має наближений характер. Існують два основних методи розв'язку, які ґрунтуються на теорії збурень, але різняться вибором нульового наближення.

У методі, який називається *наближенням слабо зв'язаного (квазівільного) електрона*, як нульове наближення використовується вільний електрон, а оператор  $V(\vec{r})$  розглядається як збурення. В іншому методі — *наближення сильно зв'язаного (квазізв'язаного) електрона* — нульовим наближенням є електрон ізольованого атома. Наближення слабо зв'язаного електрона застосовне до зовнішніх електронів атома, а наближення сильно зв'язаного електрона — до внутрішніх електронів. Важливо, що обидва наближення приводять до подібних результатів — зонної структури енергетичного спектра електрона.

Ознайомимося спочатку з наближенням квазівільного електрона. Для спрощення розрахунків будемо розглядати не тривимірний кристал, а одновимірний у вигляді ланцюга  $N$  атомів уздовж осі  $x$  з міжатомною відстанню  $a$  та довжиною  $L = Na$ . Тоді рівняння Шредінгера (12.22) запишеться як

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x). \quad (12.34)$$

У нульовому наближенні теорії збурень слід вважати, що  $V(x) = 0$ ; тоді рівняння (12.34) набирає вигляду

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E^{(0)}\Psi^{(0)}. \quad (12.35)$$

Це рівняння має розв'язки, які відповідають вільному електрону:

$$\Psi_1^{(0)}(x) = \Psi_k^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx};$$

$$\Psi_2^{(0)}(x) = \Psi_{-k}^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx}; \quad (12.36)$$

$$E^{(0)}(k) = E^{(0)}(-k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}. \quad (12.37)$$

Хвильові функції (12.36) нормовані на одиницю:

$$\int_{-L/2}^{L/2} |\Psi_{\pm k}(x)|^2 dx = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} |e^{\pm ikx}|^2 dx = 1. \quad (12.38)$$

Крім того, вказані функції відповідають однакою енергії (12.37); тому її значення  $E^{(0)}(\bar{k}) = E^{(0)}(-\bar{k})$  двократно вроджене, у зв'язку з чим хвильову функцію нульового наближення слід записати у вигляді лінійної комбінації

$$\Psi^{(0)}(x) = C_1 \Psi_1^{(0)}(x) + C_2 \Psi_2^{(0)}(x). \quad (12.39)$$

Модуль вектора оберненої ґратки, що відповідає одновимірному кристалу, згідно з (12.2) — (12.4) становить

$$g = \frac{2\pi}{a} m, m \in Z; \quad (12.40)$$

тому межі першої зони Бриллюена визначаються як  $\pm \frac{\pi}{2}$ . Їх показано на рис. 31, де зображено залежність енергії вільного електрона (12.37) від хвильового вектора.

Щоб з'ясувати вплив на енергію електрона внутрікристалічного поля  $V(x)$ , застосуємо теорію збурень для вироджених рівнів (див. п. 7.3). Підставивши хвильову функцію (12.39) у рівняння Шредінґера (12.34) і врахувавши згідно з (12.35), що

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \Psi_{1,2}}{dx^2} = E^{(0)}(k) \Psi_{1,2},$$

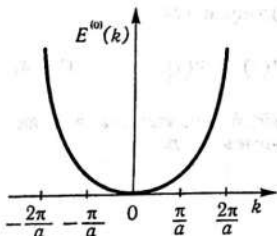


Рис. 31. Залежність енергії вільного електрона від хвильового вектора

дістанемо рівняння

$$E^{(0)}(k)C_1\Psi_1 + E^{(0)}(k)C_2\Psi_2 + V(x)C_1\Psi_1 + \\ + V(x)C_2\Psi_2 = EC_1\Psi_1 + EC_2\Psi_2. \quad (12.41)$$

Помножимо це рівняння зліва на  $\Psi_1^*$  та проінтегруємо по  $x$  у межах від  $-\frac{L}{2}$  до  $\frac{L}{2}$ :

$$E^{(0)}(k)C_1 \int |\Psi_1|^2 dx + E^{(0)}(k)C_2 \int \Psi_1^* \Psi_2 dx + \\ + C_1 \int \Psi_1^* V(x) \Psi_1 dx + C_2 \int \Psi_1^* V(x) \Psi_2 dx = \\ = EC_1 \int |\Psi_1|^2 dx + EC_2 \int \Psi_1^* \Psi_2 dx. \quad (12.42)$$

Перші інтеграли у лівій і у правій частинах (12.42) відповідно до (12.38) дорівнюють одиниці:

$$I_1 = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} |\Psi_1|^2 dx = 1.$$

Другі інтеграли дорівнюють нулю, оскільки ми розглядаємо стани з  $k \neq 0$ :

$$I_2 = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \Psi_1^* \Psi_2 dx = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{-2ikx} dx = \frac{1}{L} \frac{e^{ikL} - e^{-ikL}}{2ik} = \\ = \frac{\sin kL}{kL} = \frac{\pi \sin kL}{L \pi k} = \frac{\pi}{L} \delta(k) = 0. \quad (12.43)$$

Третій інтеграл у лівій частині (12.42) дорівнює нулю як середнє значення періодичної функції:

$$I_3 = \int \Psi_1^* V(x) \Psi_1 dx = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} V(x) dx = 0. \quad (12.44)$$

Найскладнішим є четвертий інтеграл

$$I_4 = \int \Psi_1^* V(x) \Psi_2 dx = V_{12} = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{-2ikx} V(x) dx. \quad (12.45)$$

Запишемо координату електрона  $x$  у вигляді

$$x = an + \rho, \quad -\frac{N}{2} \leq n \leq \frac{N}{2}.$$

де  $an$  є координатою ядра  $n$ -го атома, а  $\rho$  — координатою електрона відносно ядра. Враховуючи далі, що

$$V(x) = V(an + \rho) = V(\rho); \quad dx = d(an + \rho) = d\rho,$$

можна записати

$$I_4 = \frac{1}{aN} \sum_{n=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} e^{-2ikan} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} e^{-2ik\rho} V(\rho) d\rho. \quad (12.46)$$

У дод. VI показано, що

$$\frac{1}{N} \sum_{n=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} e^{-iqan} = \begin{cases} 1, & q = g = \frac{2\pi}{a} m, m \in Z; \\ 0, & q \neq g; \end{cases}$$

тому, враховуючи, що в (12.46)  $q = 2k \neq 0$ , знаходимо

$$I_4 = V_{12} = \begin{cases} \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} e^{-2ik\rho} V(\rho) d\rho \neq 0, & 2k = g = \frac{2\pi}{a} m, m = \pm 1, \pm 2, \dots; \\ 0, & k \neq \frac{1}{2} g = \frac{\pi}{a} m. \end{cases} \quad (12.47)$$

Із (12.47) випливає, що матричний елемент  $V_{12}$  відмінний від нуля лише для станів  $\Psi_1 = \Psi_k$  і  $\Psi_2 = \Psi_{-k}$ , хвильові вектори яких  $k = \frac{1}{2}g$  знаходяться на краях зон Бриллюена ( $k = \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{2\pi}{a}, \dots$ ).

Таким чином, рівняння (12.42) набирає матричного вигляду

$$E^{(0)}(k)C_1 + V_{12}C_2 = EC_1. \quad (12.48)$$

Якщо (12.41) помножити на  $\Psi_2^*$  та проінтегрувати по  $x$ , то знайдемо ще одне матричне рівняння

$$E^{(0)}(k)C_2 + V_{12}C_1 = EC_2, \quad (12.49)$$

де  $V_{21} = V_{12}^*$ .

Рівняння (12.48), (12.49) утворюють систему двох лінійних однорідних алгебричних рівнянь відносно невідомих  $C_1$  і  $C_2$ :

$$\begin{aligned}(E^{(0)} - E)C_1 + V_{12}C_2 &= 0, \\ V_{21}C_1 + (E^{(0)} - E)C_2 &= 0.\end{aligned}\quad (12.50)$$

Ця система рівнянь має розв'язки, якщо енергія  $E$  задовольняє вікове рівняння

$$\begin{vmatrix} E^{(0)} - E & V_{12} \\ V_{21} & E^{(0)} - E \end{vmatrix} = (E^{(0)} - E)^2 - |V_{12}|^2 = 0, \quad (12.51)$$

з якого випливає, що

$$E_{1,2} = E^{(0)} \pm \sqrt{|V_{12}|^2}.$$

Таким чином, на краях зон Бриллюена (де  $V_{12} \neq 0$ ) енергія електрона має розриви завширшки  $2\sqrt{|V_{12}|^2}$ , внаслідок чого спектр енергії електрона повинен мати вигляд параболи з розривами. Його показано на рис. 32 (розширена зонна схема).

На підставі періодичності функції  $E(k)$ , період якої дорівнює  $\frac{2\pi}{a}$ , ділянки графіка на рис. 32, зображені суцільними лініями, слід доповнити ділянками, позначеними штриховими лініями. Обмежуючись при цьому значеннями хвильового вектора у першій зоні Бриллюена  $\left(-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}\right)$ , знаходимо енергію електрона як функцію зведеного хвильового вектора (рис. 33).

Із рис. 32, 33 випливає, що енергія електрона у кристалі має зонну структуру, тобто існують смуги (зони) дозволеної і забо-

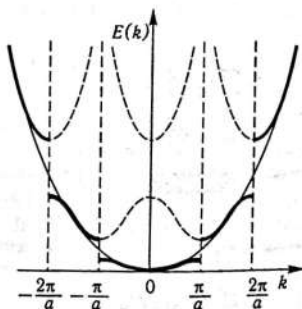


Рис. 32. Розширена зонна схема

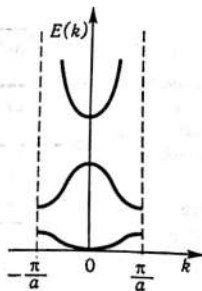


Рис. 33. Зведена зонна схема

роненої енергії. Ширина заборонених зон при цьому дорівнює  $2\sqrt{|V_{12}|^2}$ .

Розрахунок енергії електрона кристала в наближенні сильно зв'язаного електрона наведено в дод. VII. Із нього випливає, що енергія електрона (див. формулу (VII. 13))

$$E_{\alpha}(k) = E_{\alpha}^{(0)} - |C_{\alpha}| + 2A_{\alpha} \cos ka, \quad (12.52)$$

де  $E_{\alpha}^{(0)}$  — енергія електрона в ізольованому атомі у квантовому стані  $\alpha = (n, l, m)$ ;  $C_{\alpha}$  — усереднена енергія взаємодії електрона з «чужими» ядрами ( $C_{\alpha} < 0$ );  $A_{\alpha}$  — інтеграл обмінної взаємодії електронів сусідніх атомів.

Із (12.52) випливає, що атомний рівень енергії електрона у кристалі зміщується вниз на значення  $|C_{\alpha}|$  і розщеплюється в смугу (зону) завширшки

$$\Delta E_{\alpha} = (E_{\alpha}^{(0)} - |C_{\alpha}| + 2A_{\alpha}) - (E_{\alpha}^{(0)} - |C_{\alpha}| - 2A_{\alpha}) = 4A_{\alpha}. \quad (12.53)$$

За відсутності магнітного поля енергія  $E_{\alpha}^{(0)}$  від магнітного квантового числа  $m$  не залежить, а визначається квантовими числами  $n, l$ , тобто станами  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, \dots$ . Відповідно позначаються *зони дозволеної енергії*: зона  $1s$  утворюється з атомного рівня  $1s$ , зона  $2s$  — із рівня  $2s$  і т. д. Між зонами дозволеної енергії знаходяться *зони забороненої енергії*.

Розрахунки, яких ми не торкаємося, показують, що при збільшенні номера зони зростають зміщення  $|C_{\alpha}|$  та ширина дозволеної зони  $4A_{\alpha}$ , внаслідок чого зменшується ширина забороненої зони. Схематично це показано на рис. 34.

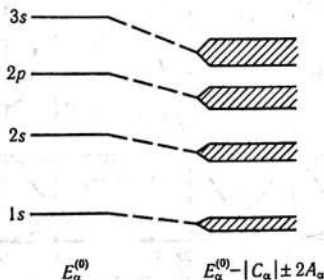


Рис. 34. Утворення зон енергії з атомних рівнів

Для  $s$ -зон  $A_\alpha = A_s < 0$ , а для  $p$ -зон  $A_\alpha = A_p > 0$ ; тому

$$E_s(k) = E_s^{(0)} - |C_s| |-2| A_s | \cos ka; \quad (12.54)$$

$$E_p(k) = E_p^{(0)} - |C_p| | +2| A_p | \cos ka. \quad (12.55)$$

Неважко побачити, що

$$E_{s \min} = E_s(0), E_{s \max} = E_s\left(\pm \frac{\pi}{a}\right);$$

$$E_{p \min} = E_p\left(\pm \frac{\pi}{a}\right), E_{p \max} = E_p(0).$$

Тому на рис. 33 нижня зона є  $s$ -зоною, а наступна —  $p$ -зоною.

У кристалі з  $N$  атомів (елементарних комірок) хвильовий вектор  $\vec{k}$  може набувати  $N$  дискретних значень, а отже, зони дозволеної енергії складаються з  $N$  підрівнів, що утворюють квазінеперервний спектр ( $N = 10^{23}$ ). Якщо зона утворюється з виродженого атомного рівня, а кратність виродження дорівнює  $2(2l+1)$ , то число підрівнів у ній становить  $2N(2l+1)$ , тобто  $2N$  для  $s$ -зон,  $6N$  для  $p$ -зон і т. д.

Результати, одержані на прикладі одновимірного кристала, у загальних рисах поширюються також на тривимірний кристал. Однак у реальному кристалі зонна структура спектра енергії електрона значно складніша, ніж зображена на рис. 33. Внаслідок анізотропії кристала енергія  $E_\alpha(\vec{k})$  істотно залежить від напрямку вектора  $\vec{k}$ , причому максимумами та мінімумами енергії можуть не відповідати значенням  $k = 0, \pm \frac{\pi}{a}$ . Дозволені зони для різних напрямів вектора  $\vec{k}$  можуть перекриватися, а також розщеплюватися і т. д.

## 12.5. Метали, діелектрики, напівпровідники

Усі кристалічні тверді тіла за електропровідністю поділяються на провідники (метали), діелектрики та напівпровідники.

До металів належать тверді тіла з питомою електропровідністю  $\sigma = (10^6 + 10^7) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ :  $\sigma(\text{Al}) = 3,1 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ;  $\sigma(\text{Ag}) = 6,0 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ;  $\sigma(\text{Cu}) = 5,9 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Іншою важливою ознакою металів є температурна залежність електричного опору: при підвищенні температури їхній опір зростає за відомим законом

$$R = R_0(1 + \alpha t),$$

де  $R_0$  — опір при  $t = 0$  °C;  $\alpha$  — термічний коефіцієнт опору.

Діелектриками називаються речовини з питомою електропровідністю  $\sigma \approx (10^{-8} \dots 10^{-16}) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , наприклад  $\sigma(\text{алмаз}) = 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\sigma(\text{кварц}) = 5 \cdot 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Речовини з питомою електропровідністю порядку  $(10^{-8} \dots 10^6) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  належать до *напівпровідників*. Їхній електричний опір при підвищенні температури зменшується, а електропровідність зростає за законом

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\beta}{T}},$$

де  $\sigma_0, \beta$ , — деякі сталі величини, різні для різних напівпровідників.

Поділ твердих тіл на метали, діелектрики і напівпровідники можна пояснити за допомогою зонної теорії.

У кристалі кожен з атомних рівнів енергії  $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$  розщеплюється в зону з числом підрівнів (ураховуючи спіні)  $2N(l+1)$ , де  $N$  — число атомів;  $l$  — орбітальне квантове число. Згідно з принципом Паулі на кожному підрівні може знаходитися лише один електрон; тому максимальне число електронів у зоні дорівнює числу підрівнів, тобто  $2N(2l+1)$ , а саме:  $2N$  — у  $s$ -зонах,  $6N$  — у  $p$ -зонах,  $10N$  — у  $d$ -зонах і т. д.

При  $T = 0$   $ZN$  електронів кристала заповнюють певне число нижніх зон, починаючи з  $1s$ -зони. При цьому з повністю заповнених атомних станів ( $nl$ ), що містять  $2(2l+1)$  електронів, у кристалі утворюються повністю заповнені зони з  $2N(l+1)$  електронами, а з частково заповненого атомного стану створюється частково заповнена зона.

Якщо верхня зона, що містить електрони, заповнена частково, то в ній є вільні підрівні, відстань між якими порядку  $10^{-22}$  еВ. Тому під дією зовнішнього електричного поля електрони цієї зони можуть прискорюватись, переходячи на вищі вільні підрівні, внаслідок чого утворюється електричний струм. Таким чином, кристали з частково заповненими зонами є провідниками (металами).

Коли у кристалі зони заповнені повністю, верхня зона містить валентні електрони, через що вона називається *валентною зоною*. Наступна, вільна зона є *зоною провідності*. Електропровідність такого кристала залежить від наявності або відсутності перекриття валентної зони з зоною провідності та від ширини  $E_g$  *забороненої зони між ними*.

У разі перекриття зон електрони валентної зони під дією електричного поля можуть переходити на вищі підрівні вільної зони провідності, такий кристал стає металом.



Якщо перекриття зон відсутнє, то вирішальне значення має ширина забороненої зони  $E_g$ , яка визначає можливість переходу електронів з валентної зони у зону провідності завдяки термічному збудженню, тобто завдяки енергії теплового руху ядер й електронів. При  $E_g > 3$  eV теплового збудження недостатньо для подолання електроном забороненої зони і кристал є діелектриком, але при  $E_g < (2...3)$  eV невелика частина (вона істотно залежить від температури) валентних електронів здійснює перехід до зони провідності й обумовлює напівпровідникові властивості кристала.

Залежність електропровідності від заповнення енергетичних зон кристалів схематично зображено на рис. 35.

Наведені вище міркування проілюструємо деякими прикладами.

Атоми лужних металів (Li, Na, K, ...) мають один валентний електрон у стані  $ns$ , решта електронів утворюють повністю заповнені підоболонки (див. табл. 4). Так, електронна конфігурація атома натрію має вигляд  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . Тому кристали лужних металів мають наполовину заповнену верхню зону (рис. 35, *a*). Зокрема, 11*N* електронів кристала натрію повністю заповнюють зони  $1s, 2s, 2p$  і наполовину зону  $3s$  ( $2N + 2N + 6N + N = 11N$ ).

Атоми другої групи періодичної системи елементів (Be, Mg, Ca, ...) мають два валентних електрони у стані  $ns$ . Візьмемо для прикладу атом магнію з електронною конфігурацією

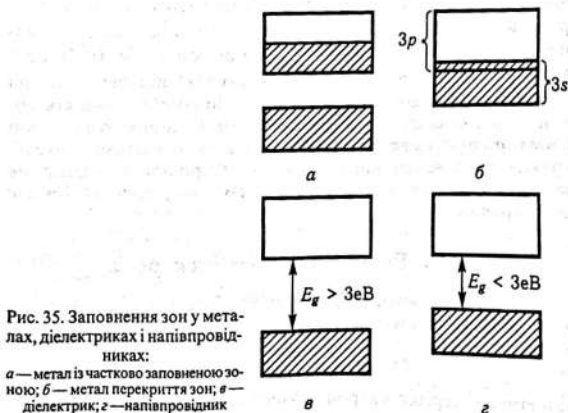


Рис. 35. Заповнення зон у металах, діелектриках і напівпровідниках:

*a* — метал із частково заповненою зоною; *б* — метал перекриття зон; *а* — діелектрик; *з* — напівпровідник

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ . У кристалі магнію чотири зони —  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$  — виявляються повністю заповненими, але зона  $3s$  перекривається наступною вільною зоною  $3p$ , внаслідок чого магній — метал, що відповідає рис. 35, б.

Атоми елементів третьої групи (В, Al, Ga, ...) мають три валентних електрони, один з яких знаходиться у стані *np*. Так, електронна формула атома алюмінію записується як  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ . У кристалі верхня *p*-зона заповнена лише на  $\frac{1}{6}$ , тому алюміній має металічні властивості.

Серед елементів четвертої групи слід виділити силіцій (Si) та германій (Ge), які у твердому стані є відомими напівпровідниками. Атом силіцію ( $Z=14$ ) має електронну конфігурацію  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . При утворенні кристала силіцію  $3p$ -зона, яка без урахування спіну трикратно вироджена ( $2l+1=3$ ), розщеплюється на дві зони. Одна з них (верхня) залишається двократно виродженою з числом підрівнів  $2 \cdot 2N = 4N$ , а нижня, невироджена з числом підрівнів  $2N$ , зливається з  $3s$ -зоною, що теж має  $2N$  підрівнів. У підсумку з  $3s$ -і  $3p$ -зони утворюються дві зони, кожна з яких має  $4N$  підрівнів. Нижня з них повністю заповнена, тобто є валентною зоною (в ній знаходяться  $3s$ - та  $3p$ -електрони атомів), а верхня — вільна, тобто є зоною провідності. Ширина забороненої зони між ними дорівнює 1,1 еВ. Отже, силіцій — напівпровідник.

Як діелектрик розглянемо кристал NaCl, що складається з іонів натрію ( $\text{Na}^+$ ) і хлору ( $\text{Cl}^-$ ). Іони натрію та хлору утворюють дві незалежні системи енергетичних зон. Вони впливають з електронних конфігурацій іонів:  $\text{Na}^+ 1s^2 2s^2 2p^6$ ,  $\text{Cl}^- 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . У кристалі іонам  $\text{Na}^+$  відповідають три повністю заповнені зони  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ , а іонам  $\text{Cl}^-$  — п'ять повністю заповнених зон  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3p$ . Останньою з цих зон є зона  $3p$  хлору, а наступною — вільна зона  $3s$  натрію; вони відіграють роль валентної зони та зони провідності. Ширина забороненої зони між ними  $E_g = 9$  еВ, тому кристал NaCl є діелектриком.

## 12.6. Ефективна маса електрона

Вільний електрон під дією сили  $\vec{F}$ , обумовленої, наприклад, електричним полем, набуває прискорення, що визначається з рівняння руху

$$m_0 \vec{a} = \vec{F},$$

а кінетична енергія електрона обчислюється за формулою

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}, \quad (12.56)$$

з якої випливає, що

$$\frac{1}{m_0} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}. \quad (12.57)$$

Розглянемо електрон зони провідності або валентної зони (у металі або в напівпровіднику), який під дією електричного поля теж може прискорюватися. Проте на такий електрон крім зовнішньої сили  $\vec{F}$  діє ще й внутрікристалічне електричне поле (періодичне поле ґратки); тому рівняння руху слід записати як

$$m_0 \vec{a} = \vec{F} + \vec{F}_0, \quad (12.58)$$

де  $\vec{F}_0$  — сила, з якою діє внутрікристалічне поле на електрон. Однак сила  $\vec{F}_0$  невідома, тому рівняння (12.58) неефективне. Щоб позбутися цієї трудності, перепишемо (12.58) у вигляді

$$m_0 \vec{a} - \vec{F}_0 = \vec{F}$$

і формально запишемо

$$\vec{F}_0 = \Delta m \vec{a}.$$

Тоді замість (12.58) дістанемо рівняння

$$m^* \vec{a} = \vec{F}, \quad m^* = m_0 - \Delta m,$$

яке має вигляд рівняння руху вільного електрона, але із змінною масою.

Величина  $m^*$  називається *ефективною масою електрона*. Виявляється, що її можна вимірювати експериментально, внаслідок чого трудність, обумовлена невідомістю сили  $\vec{F}_0$ , ліквідується.

Залежно від значення  $\Delta m$ , тобто від характеру дії на електрон внутрікристалічного поля, ефективна маса  $m^*$  може бути більшою за масу спокою електрона  $m_0$ , меншою від маси  $m_0$  і навіть від'ємною (див. нижче).

Зауважимо, що ефективна маса  $m^*$  не визначає ні інерційних, ні гравітаційних властивостей електрона. Вона вводиться лише з метою врахування дії внутрікристалічного поля.

Перейдемо тепер до розгляду поняття ефективної маси електрона кристала більш детально, враховуючи залежність його енергії від хвильового вектора (див. рис. 31) та анізотропію кристала.

Нехай енергія електрона у кристалі  $E(\vec{k})$  при  $\vec{k} = \vec{k}_0$  має екстремальне (максимальне або мінімальне) значення. Тоді для

значень  $\bar{k}$ , близьких до  $\bar{k}_0$ , функцію  $E(\bar{k})$  можна розвинути в ряд Тейлора, зберігаючи перші три доданки:

$$E(\bar{k}) = E(\bar{k}_0) + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{dE(\bar{k})}{dk_i} \right)_0 (k_i - k_{0i}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{d^2 E(\bar{k})}{dk_i dk_j} \right)_0 (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j}). \quad (12.59)$$

Нульовий індекс біля похідних означає, що вони обчислюються для значень  $\bar{k} = \bar{k}_0$ . З умови екстремуму випливає, що другий доданок у (12.59) дорівнює нулю; тоді

$$E(\bar{k}) - E(\bar{k}_0) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{d^2 E(\bar{k})}{dk_i dk_j} \right)_0 (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j}) = \sum_{i,j} \frac{\hbar^2 (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j})}{2} \left( \frac{1}{m^*} \right)_{ij}. \quad (12.60)$$

Величина

$$\left( \frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \left[ \frac{d^2 E(\bar{k})}{dk_i dk_j} \right]_0 \quad (12.61)$$

називається *тензором обернених ефективних мас*, а з погляду математики вона є симетричним тензором другого рангу.

Тензор  $m_{ij}^*$ , обернений до тензора  $\left( \frac{1}{m^*} \right)_{ij}$ , тобто такий, що задовольняє умову

$$\sum_l m_{il}^* \left( \frac{1}{m^*} \right)_{lj} = \delta_{ij}, \quad (12.62)$$

називається *тензором ефективних мас*.

Симетричний тензор другого рангу вибором координатних осей можна звести до діагонального вигляду з компонентами

$$\left( \frac{1}{m^*} \right)_i = \frac{1}{m_i^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{d^2 E(\bar{k})}{dk_i^2} \right)_0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (12.63)$$

Тоді тензор ефективних мас  $m_{ij}^*$  теж буде діагональним із компонентами

$$m_i^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 E}{dk_i^2}\right)_0}, \quad i=1, 2, 3. \quad (12.64)$$

В ізотропному кристалі

$$m_1^* = m_2^* = m_3^* = m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 E}{dk^2}\right)_0} ; \quad (12.65)$$

тому замість (12.60) матимемо

$$E(k) - E(k_0) = \frac{\hbar^2 (k - k_0)^2}{2m^*}. \quad (12.66)$$

Порівнюючи (12.66) і (12.56) та враховуючи, що можна вибрати значення  $k_0 = 0$ ,  $E(k_0) = 0$ , робимо висновок, що енергію електрона в кристалі можна записувати як енергію вільного електрона, якщо масу  $m_0$  замінити ефективною масою  $m^*$ .

Різні значення ефективною маси електрона розглянемо на прикладі двох дозволених зон, зображених на рис. 36. Ширина нижньої зони дорівнює  $AA_1$ , верхньої —  $BB_1$ , забороненої —  $A_1B_1$ . Точка  $A$  називається *дном*, а точка  $B$  — *стелею* відповідних зон.

Для електронів біля дна нижньої зони, тобто з енергією поблизу точки  $A$ , ефективна маса додатна, тому що мінімуму функції відповідає додатне значення другої похідної

$$m_A^* = m_n = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 E(k)}{dk^2}\right)_{0A}} > 0. \quad (12.67)$$

Точка  $B$  відповідає максимуму енергії, тому ефективна маса електрона біля стелі верхньої зони від'ємна:

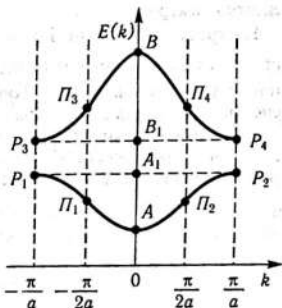


Рис. 36. До розгляду питання про знак ефективною маси електрона

$$m_B^* = m_p = \frac{\hbar^2}{\left( \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \right)_{0B}} < 0. \quad (12.68)$$

Електрон з від'ємною ефективною масою під дією зовнішнього електричного поля одержує прискорення

$$\bar{a} = \frac{\bar{F}}{m_p} = \frac{-e\bar{\mathcal{E}}}{-|m_p|} = \frac{e\bar{\mathcal{E}}}{|m_p|}, \quad (12.69)$$

тобто поводить себе як частинка з додатним електричним зарядом і додатною ефективною масою. Така квазічастинка називається *діркою*.

У точках  $\Pi_1, \Pi_2, \Pi_3, \Pi_4$ , тобто при  $k = \pm\pi/(2a)$  маємо  $d^2 E/dk^2 = 0$ ; тому при енергії електронів, близькій до  $E\left(\pm\frac{\pi}{2a}\right)$ ,  $m^* \rightarrow \pm\infty$ . Такий електрон під дією зовнішньої сили не прискорюється, оскільки вся робота сили переходить у потенціальну енергію електрона.

На краях першої зони Бриллюена ( $k = \pm\frac{\pi}{a}$ ) точкам  $P_1, P_2$  нижньої зони відповідають максимальні значення енергії, тому поблизу цих точок  $m^* < 0$ . Точки  $P_3, P_4$  є точками мінімуму енергії, а отже, для електронів у околі цих точок  $m^* > 0$ .

Здобуті висновки можна одержати також розрахунком за допомогою формул (12.54), (12.55), (12.65), урахувавши, що на рис. 36 нижня зона є зоною  $s$ -типу, а верхня —  $p$ -типу.

## Розділ 13

# ПРУЖНІ КОЛИВАННЯ КРИСТАЛА

---

### 13.1. Коливання одноатомного лінійного ланцюга

У п. 12.2 зазначалось, що внаслідок значної різниці мас електронів і ядер електронну систему кристала та систему ядер можна розглядати окремо (адіабатичне наближення). Електронну систему розглянуто в розд. 12. Тепер перейдемо до розгляду системи ядер.

Ядра у кристалі здійснюють коливання навколо положень рівноваги. В адіабатичному наближенні можна вважати, що вони коливаються разом з електронними оболонками, тобто будемо вважати, що відбуваються коливання атомів ковалентного або молекулярного кристала. В іонних кристалах коливання іонів пов'язані з виникненням електричних полів, які потребують спеціального дослідження; тому їх не розглядатимемо.

Внаслідок міжатомної взаємодії атоми, що коливаються, утворюють систему взаємозв'язаних осциляторів; тому коливання атомів мають колективний характер і є результатом поширення пружних хвиль.

Основне завдання полягає в розрахунку частотного спектра пружних коливань (хвиль). Значна маса атомів (порівняно з масою електронів) дає змогу при розрахунку користуватися класичними рівняннями руху, а методи квантової механіки застосовувати до результатів розрахунку.

Міжатомна взаємодія значно ускладнює розрахунки, тому з метою їх спрощення скористаємося вже відомою з попереднього розділу моделлю одновимірного кристала у вигляді ланцюга  $N$  однакових атомів уздовж осі  $x$  з міжатомною відстанню  $a$  та масою атома  $m$ .

При зближенні атомів виникають сили відштовхування, а при віддаленні — сили притягання. Міжатомна відстань  $a$  є рівноважною.

Якщо всі атоми знаходяться у положеннях рівноваги, то при зміщенні одного з них на відстань  $\xi \ll a$  вздовж ланцюга внаслідок міжатомної взаємодії поширюватиметься хвиля зміщень інших атомів, тобто хвиля поздовжніх пружних коливань.

У ланцюгу з  $N$  атомів візьмемо довільний атом із номером  $n$ , положення рівноваги якого має координату  $x = an$ . Позначимо зміщення цього атома вздовж (або проти) осі  $x$  як  $\xi_n$ . Сусідні атоми з номерами  $n-1$  і  $n+1$  мають зміщення  $\xi_{n-1}$ ,  $\xi_{n+1}$ . Зміна рівноважної відстані  $a$  між атомами з номерами  $n$  та  $n-1$  дорівнює  $\xi_n - \xi_{n-1}$ ; тому відповідно до закону Гука на  $n$ -й атом з боку  $(n-1)$ -го атома діятиме сила

$$F_{n,n-1} = -\beta(\xi_n - \xi_{n-1}), \quad (13.1)$$

де  $\beta$  — пружна стала.

Аналогічно з боку  $(n+1)$ -го атома на  $n$ -й атом діятиме сила

$$F_{n,n+1} = -\beta(\xi_n - \xi_{n+1}). \quad (13.2)$$

Сумарна сила, що діє на  $n$ -й атом,

$$F_n = F_{n,n-1} + F_{n,n+1} = -2\beta\xi_n + \beta\xi_{n-1} + \beta\xi_{n+1}; \quad (13.3)$$

тому рівняння руху  $n$ -го атома має вигляд

$$m\ddot{\xi}_n = -\beta(2\xi_n - \xi_{n-1} - \xi_{n+1}). \quad (13.4)$$

Частинний розв'язок рівняння (13.4) будемо шукати у вигляді поздовжньої хвилі

$$\xi_{n,k}(t) = A_k^{(0)} e^{i(kan - \omega t)}; \quad (13.5a)$$

$$\xi_{n-1,k}(t) = A_k^{(0)} e^{i[ka(n-1) - \omega t]} = A_k^{(0)} e^{i(kan - \omega t)} e^{-ika}; \quad (13.5b)$$

$$\xi_{n+1,k}(t) = A_k^{(0)} e^{i[ka(n+1) - \omega t]} = A_k^{(0)} e^{i(kan - \omega t)} e^{ika}. \quad (13.5b)$$

При підстановці (13.5) у (13.4) і скороченні рівняння на  $A_k^{(0)} e^{i(kan - \omega t)}$  дістанемо співвідношення

$$m\omega^2 = 2\beta(1 - \cos ka) = 4\beta \sin^2 \frac{ka}{2},$$

з якого випливає, що  $(\omega > 0)$

$$\omega = \omega(k) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \quad (13.6)$$

Ця формула виражає закон дисперсії, тобто залежність  $\omega = \omega(k)$  хвиль (13.5).

Із (13.6) випливає, що

$$\omega\left(k + \frac{2\pi}{a}m\right) = \omega(k), \quad m \in \mathbb{Z};$$



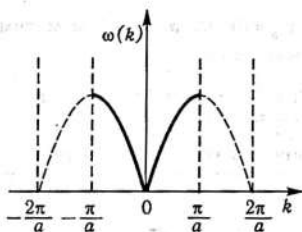


Рис. 37. Акустичні гілки пружних коливань

тому можна обмежитися значеннями  $k$  в межах першої зони Бриллюена  $\left(-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}\right)$ . Дисперсійну криву  $\omega = \omega(k)$ , яка відповідає формулі (13.6) для наведених значень хвильового вектора, зображено на рис. 37.

При  $\frac{ka}{2} \ll 1$ , тобто у довгохвильовому наближенні ( $k = \frac{2\pi}{\lambda} \rightarrow 0$ ), можна записати

$$\omega(k) \approx \sqrt{\frac{\beta}{m}} ak. \quad (13.7)$$

Ця залежність відповідає закону дисперсії для акустичних хвиль у суцільному середовищі:

$$\omega(k) = v_{\text{зв}} k, \quad v_{\text{зв}} = \sqrt{\frac{\beta}{m}} a, \quad (13.8)$$

де  $v_{\text{зв}}$  — швидкість звуку. Тому хвилі (13.5а) — (13.5в) — акустичні пружні хвилі, а дисперсійна крива на рис. 37 називається *акустичною гілкою пружних хвиль (коливань) в одновимірному кристалі*.

Із (13.5а) — (13.5в) випливає, що

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\xi_n}{\xi_{n \pm 1}} = \lim_{k \rightarrow 0} e^{\pm ika} = 1. \quad (13.9)$$

Це означає, що зміщення сусідніх атомів мають однаковий знак, тобто при поширенні у кристалі довгохвильових акустичних коливань сусідні атоми коливаються синфазно.

У короткохвильовому наближенні, враховуючи, що  $k_{\text{max}} = \frac{\pi}{a}$ ,  $\lambda_{\text{min}} = \frac{2\pi}{k_{\text{max}}} = 2a$ , на підставі (13.8) дістанемо

$$\omega_{\text{max}} = v_{\text{зв}} k_{\text{max}} = v_{\text{зв}} \frac{\pi}{a}.$$

Для значень  $v_{zv} = 10^3$  м/с,  $a = 2 \cdot 10^{-10}$  м матимемо  $\omega_{\max} = 10^{13}$  с $^{-1}$ . У цьому наближенні

$$\lim_{k \rightarrow \frac{\pi}{a}} \frac{\xi_n}{\xi_{n \pm 1}} = \lim_{k \rightarrow \frac{\pi}{a}} e^{\pm ika} = e^{\pm i\pi} = -1,$$

тобто сусідні атоми коливаються у протифазах.

Застосувавши циклічну умову Борна — Кармана (див. п. 12.3) та використавши (13.5а), знайдемо

$$e^{ikaN} = 1, \quad k = \frac{2\pi v}{a N}, \quad v \in Z.$$

Таким чином, зведений хвильовий вектор у межах першої зони Бриллюена  $\left(-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}\right)$  може набувати  $N$  значень:

$$k = \frac{2\pi v}{a N}, \quad -\frac{N}{2} \leq v \leq \frac{N}{2}. \quad (13.10)$$

### 13.2. Нормальні координати та осцилятори

Розв'язок (13.5а) рівняння (13.4) є частинним. Загальний його розв'язок має вигляд

$$\xi_n(t) = \sum_k C_k \xi_{nk}(t) = \sum_k C_k A_k^{(0)} e^{i(kan - \omega(k)t)}. \quad (13.11)$$

Якщо ввести позначення

$$C_k A_k^{(0)} e^{-i\omega(k)t} = \frac{1}{\sqrt{mN}} A_k(t),$$

то (13.11) запишеться як

$$\xi_n(t) = \frac{1}{\sqrt{mN}} \sum_k A_k(t) e^{ikan}. \quad (13.12)$$

Помноживши (13.12) на  $e^{-ik_1an}$  і взявши суму по  $n$ , дістанемо

$$\sum_n \xi_n(t) e^{-ik_1an} = \frac{1}{\sqrt{mN}} \sum_k A_k(t) \sum_n e^{i(k-k_1)an}.$$

У дод. VI показано, що при  $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$

$$\sum_n e^{i(k-k_1)an} = N \delta_{k, k_1}; \quad (13.13)$$

тому

$$\sum_n \xi_n(t) e^{-ik_1 a n} = \sqrt{\frac{N}{m}} \sum_k A_k(t) \delta_{k, k_1} = \sqrt{\frac{N}{m}} A_{k_1}(t).$$

Отже,

$$A_k(t) = \sqrt{\frac{m}{N}} \sum_n \xi_n(t) e^{-ikan}. \quad (13.14)$$

Величини  $A_k(t)$ , пов'язані зі зміщенням усіх атомів кристала, є колективними координатами. Вони називаються *нормальними координатами*. Обчислимо за допомогою вказаних координат повну енергію коливань атомів, тобто функцію Гамільтона.

З урахуванням (13.12) та (13.13) сума кінетичної енергії атомів запишеться як

$$\begin{aligned} T &= \sum_n \frac{m}{2} (\dot{\xi}_n(t))^2 = \frac{1}{2N} \sum_{k, k_1} \dot{A}_k(t) \dot{A}_{k_1}(t) \sum_n e^{i(k+k_1)an} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k, k_1} \dot{A}_k(t) \dot{A}_{k_1}(t) \delta_{k, -k_1} = \frac{1}{2} \sum_k \dot{A}_k(t) \dot{A}_{-k}(t). \end{aligned} \quad (13.15)$$

Із (13.14) випливає, що  $\dot{A}_{-k} = \dot{A}_k^*$ ; тому можна записати

$$T = \frac{1}{2} \sum_k |\dot{A}_k(t)|^2. \quad (13.16)$$

Імпульс  $P_k(t)$ , спряжений координаті  $A_k(t)$ , визначається, як відомо (див., наприклад, [3]), за допомогою співвідношення

$$P_k(t) = \frac{\partial T}{\partial \dot{A}_k}.$$

Беручи до уваги (13.15) і враховуючи, що  $k$  набуває як додатних, так і від'ємних значень, дістаємо

$$P_k(t) = \dot{A}_{-k}(t) = \sqrt{\frac{m}{N}} \sum_n \xi_n(t) e^{ikan}; \quad (13.17)$$

тому (13.16) можна записати у вигляді

$$T = \frac{1}{2} \sum_k P_{-k}(t) P_k(t) = \frac{1}{2} \sum_k |P_k(t)|^2. \quad (13.18)$$

Знайдемо тепер потенціальну енергію коливань атомів. У наближенні взаємодії лише сусідніх атомів вона запишеться як

$$U = \sum_n \left[ \frac{1}{2} \beta (\xi_n - \xi_{n-1})^2 \right]. \quad (13.19)$$

Після підстановки (13.12) у (13.19) матимемо

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{\beta}{2mN} \sum_n \sum_{k, k_1} \left[ A_k(t) e^{ikan} - A_k(t) e^{ika(n-1)} \right] \times \\
 &\quad \times \left[ A_{k_1}(t) e^{ik_1an} - A_{k_1}(t) e^{ik_1a(n-1)} \right] = \\
 &= \frac{\beta}{2mN} \sum_{n, k, k_1} A_k(t) A_{k_1}(t) e^{i(k+k_1)an} (1 - e^{-ika}) \times \\
 &\quad \times (1 - e^{-ik_1a}) = \frac{1}{2} \sum_k |A_k(t)|^2 4 \frac{\beta}{m} \sin^2 \frac{ka}{2}. \quad (13.20)
 \end{aligned}$$

При врахуванні (13.6) дістанемо

$$U = \frac{1}{2} \sum_k \omega^2(k) |A_k(t)|^2. \quad (13.21)$$

Таким чином, беручи до уваги (13.18) та (13.21), енергію коливань атомів кристала (функцію Гамільтона) можна записати як

$$H = T + U = \sum_k \left\{ \frac{1}{2} |P_k(t)|^2 + \frac{1}{2} \omega^2(k) |A_k(t)|^2 \right\}, \quad (13.22)$$

тобто у вигляді суми енергії  $N$  ( $k$  набуває  $N$  значень) незв'язаних осциляторів однічної маси, які називаються *нормальними осциляторами* з енергією

$$H_k = \frac{1}{2} |P_k(t)|^2 + \frac{1}{2} \omega^2(k) |A_k(t)|^2. \quad (13.23)$$

Нормальний осцилятор — колективне коливання усіх атомів, причому кожний з них дає внесок у кожний з осциляторів. Число нормальних осциляторів відповідно до числа значень хвильового вектора дорівнює  $N$ .

### 13.3. Квантування пружних коливань кристала. Фонони

Запис функції Гамільтона у вигляді суми енергії нормальних осциляторів дає змогу досить просто перейти до квантово-механічного опису пружних коливань.

Перехід здійснюється заміною координат  $A_k$  та імпульсів  $P_k$  операторами  $\hat{A}_k, \hat{P}_k$ , внаслідок чого замість функції Гамільтона (13.22) дістанемо оператор Гамільтона

$$\hat{H} = \sum_k \left\{ \frac{1}{2} |\hat{P}_k(t)|^2 + \frac{1}{2} \omega^2(k) |\hat{A}_k(t)|^2 \right\}. \quad (13.24)$$

Ураховуючи далі, що  $m\dot{\xi} = p_n$ , можна згідно з (13.14), (13.17) записати

$$\hat{A} = \sqrt{\frac{m}{N}} \sum_n \xi_n e^{-ikan}, \quad \hat{P}_k = \frac{1}{\sqrt{mN}} \sum_n \hat{p}_n e^{ikan}, \quad (13.25)$$

тоді

$$\hat{A}_k \hat{P}_k - \hat{P}_k \hat{A}_k = \frac{1}{N} \sum_{n, n'} (\xi_n \hat{p}_{n'} - \hat{p}_n \xi_{n'}) e^{ika(n'-n)}. \quad (13.26)$$

Оскільки  $\xi_n \hat{p}_{n'} - \hat{p}_n \xi_{n'} = i\hbar \delta_{n, n'}$ , із (13.26) випливає переставне співвідношення

$$\hat{A}_k \hat{P}_k - \hat{P}_k \hat{A}_k = i\hbar. \quad (13.27)$$

Перейдемо тепер до зображення чисел заповнення (див. п. 4.5, 7.1). Із цією метою введемо нові оператори  $\hat{a}_k, \hat{a}_k^+$ , пов'язані з операторами  $\hat{A}_k, \hat{P}_k$  співвідношеннями (див. (4.100)):

$$\hat{A}_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(k)}} (\hat{a}_{-k}^+ + \hat{a}_k); \quad \hat{P}_k = i\sqrt{\frac{\hbar\omega(k)}{2}} (\hat{a}_k^+ - \hat{a}_{-k}). \quad (13.28)$$

За допомогою підстановки (13.28) у (13.27) можна переконалися, що оператори  $\hat{a}_k, \hat{a}_k^+$  задовольняють переставне співвідношення

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^+] = \hat{a}_k \hat{a}_{k'}^+ - \hat{a}_{k'}^+ \hat{a}_k = \delta_{k, k'}. \quad (13.29)$$

Якщо оператори (13.28) підставити в гамільтоніан (13.24) і врахувати (13.29), то дістанемо

$$\hat{H} = \sum_k \left( \hat{a}_k^+ \hat{a}_k + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega(k). \quad (13.30)$$

У п. 4.5 показано, що оператори  $\hat{a}_k, \hat{a}_k^+$  діють на хвильові функції в зображенні чисел заповнення, якими є числа фононів осциляторів. Кожному з  $N$  значень  $k$  відповідає нормальний осцилятор з числом фононів  $n_k$ , енергія яких дорівнює  $\hbar\omega(k)$ . Тому хвильову функцію, точніше вектор стану (див. п. 7.1), позначають як

$$|n_{k_1}, n_{k_2}, \dots, n_{k_i}, \dots, n_{k_N}\rangle, \quad (13.31)$$

де значення  $k_1, k_2, \dots, k_N$  виражаються формулою (13.10).

Оператори  $\hat{a}_k, \hat{a}_k^+$  змінюють на одиницю лише число  $n_k$  (див. п. 4.5), тому дію цих операторів на вектор стану (13.31) записують у вигляді

$$\hat{a}_k |\dots n_k \dots\rangle = \hat{a}_k |n_k\rangle = \sqrt{n_k} |n-1\rangle, \hat{a}_k^+ |n_k\rangle = \sqrt{n_k+1} |n_k+1\rangle. \quad (13.32)$$

Середнє значення деякої величини  $L$ , оператор  $\hat{L}$  якої записаний за допомогою операторів  $\hat{a}_k, \hat{a}_k^+$ , визначається як

$$\langle L \rangle = \langle n_k | \hat{L} | n_k \rangle. \quad (13.33)$$

Користуючись (13.32), дістаємо рівняння

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle, \quad (13.34)$$

яке є рівнянням на власні значення оператора числа фононів  $k$ -го типу

$$\hat{n}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k. \quad (13.35)$$

Якщо в (13.33) замість оператора  $\hat{L}$  підставити гамільтоніан (13.30) і врахувати (13.34) та умову нормування

$$\langle n_k | n_k \rangle = 1,$$

то знайдемо енергію пружних коливань кристала у вигляді енергії системи фононів

$$E = \langle n_k | \hat{H} | n_k \rangle = \left\langle n_k \left| \sum_k \left( \hat{a}_k^+ \hat{a}_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(k) \right| n_k \right\rangle = \sum_k \left( n_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(k). \quad (13.36)$$

В основному стані збудження кристала у вигляді фононів відсутні, а всі числа  $n_k$  дорівнюють нулю; тому вектор основного стану позначається як  $|0\rangle$ . Згідно з (13.32)  $\hat{a}_k |0\rangle = 0$ , а отже, енергія основного стану (нульова енергія)

$$E_0 = \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega(k). \quad (13.37)$$

Цей результат впливає також із (13.36) й узгоджується із зауваженнями, наведеними в п. 4.5.

### 13.4. Пружні коливання у двоатомному лінійному кристалі

Розглянемо одновимірний кристал у вигляді лінійного ланцюга атомів двох типів з масами  $m_1$  та  $m_2$ , які чергуються з періодом  $a$  і відстанню між сусідніми атомами  $\frac{a}{2}$ , якщо атоми знаходяться у положеннях рівноваги. Такий ланцюг атомів схематично

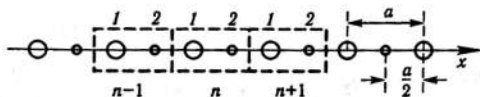


Рис. 38. Лінійна кристалічна ґратка з базисом

зображено на рис. 38. На ньому штриховими лініями виділено елементарні комірки з номерами  $n, n-1, n+1$ , що містять два атоми (кристалічна ґратка з базисом).

Вважаючи, що кожен атом взаємодіє лише з сусідніми атомами, запишемо рівняння руху атомів з номерами  $(n, 1)$  та  $(n, 2)$ :

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{U}_{n,1} &= -\beta(U_{n,1} - U_{n-1,2}) - \beta(U_{n,1} - U_{n,2}) = \\ &= -\beta(2U_{n,1} - U_{n-1,2} - U_{n,2}); \end{aligned} \quad (13.38a)$$

$$\begin{aligned} m_2 \ddot{U}_{n,2} &= -\beta(U_{n,2} - U_{n,1}) - \beta(U_{n,2} - U_{n+1,1}) = \\ &= -\beta(2U_{n,2} - U_{n,1} - U_{n+1,1}), \end{aligned} \quad (13.38б)$$

де  $U_{n,1}, U_{n,2}, U_{n-1,2}, U_{n+1,1}$  — зміщення відповідних атомів відносно положень рівноваги.

Розв'язки рівнянь (13.38a), (13.38б) будемо шукати у вигляді

$$U_{n,1} = A_1 e^{i(kan - \omega t)}; \quad (13.39a)$$

$$U_{n,2} = A_2 e^{i\left[k\left(an + \frac{a}{2}\right) - \omega t\right]} = A_2 e^{i(kan - \omega t)} e^{i\frac{ka}{2}}; \quad (13.39б)$$

$$U_{n-1,2} = A_2 e^{i\left[k\left(an - \frac{a}{2}\right) - \omega t\right]} = A_2 e^{i(kan - \omega t)} e^{-i\frac{ka}{2}}; \quad (13.39в)$$

$$U_{n+1,1} = A_1 e^{i\left[k(an+a) - \omega t\right]} = A_1 e^{i(kan - \omega t)} e^{ika}. \quad (13.39г)$$

Після підстановки (13.39a) — (13.39г) у (13.38a), (13.38б) й елементарних перетворень дістанемо систему двох лінійних однорідних алгебричних рівнянь з невідомими  $A_1$  та  $A_2$ :

$$\left(-2\beta + m_1 \omega^2\right) A_1 + 2\beta \cos \frac{ka}{2} A_2 = 0; \quad (13.40a)$$

$$2\beta \cos \frac{ka}{2} A_1 + \left(-2\beta + m_2 \omega^2\right) A_2 = 0, \quad (13.40б)$$

з якої випливає закон дисперсії

$$\left(-2\beta + m_1 \omega^2\right) \left(-2\beta + m_2 \omega^2\right) - 4\beta^2 \cos^2 \frac{ka}{2} = 0,$$

або

$$\omega_{1,2}^2(k) = \frac{\beta(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \left\{ 1 \pm \left( 1 - \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \sin^2 \frac{ka}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (13.41)$$

У довгохвильовому наближенні ( $k \rightarrow 0$ )

$$\frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \sin^2 \frac{ka}{2} = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} (ak)^2 \ll 1;$$

тому, скориставшись формулою  $(1 + \alpha)^n \approx 1 + n\alpha$  (при  $\alpha \ll 1$ ), матимемо

$$\omega_{1,2}^2(k) = \frac{\beta(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \left\{ 1 \pm \left( 1 - \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)^2} a^2 k^2 \right) \right\};$$

$$\omega_1(k) \equiv \omega^{(-)}(k) = \sqrt{\frac{\beta}{2(m_1 + m_2)}} ak; \quad (13.42a)$$

$$\omega_2(k) \equiv \omega^{(+)}(k) = \sqrt{\frac{2\beta(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \left( 1 - \frac{m_1 m_2}{8(m_1 + m_2)^2} a^2 k^2 \right). \quad (13.42b)$$

Частота  $\omega_1(k)$  відповідно до (13.7), (13.8) є частотою акустичних коливань, а частота  $\omega_2(k)$  називається частотою оптичних коливань. Із (13.40) випливає, що

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{2\beta \cos \frac{ka}{2}}{2\beta - m_1 \omega^2}.$$

Якщо  $k=0$ , а  $\omega^2 = \omega_1^2(0) = 0$ , то  $A_1/A_2 = 1$ , тобто при поширенні довгохвильових акустичних коливань атоми елементарної комірки коливаються синфазно. Проте при

$$\omega^2 = \omega_2^2(0) = \frac{2\beta(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}$$

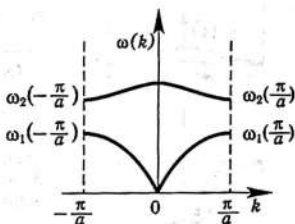
відношення  $A_1/A_2$  дорівнює  $-m_2/m_1$ ; тому при поширенні оптичних коливань атоми 1 і 2 (див. рис. 38) коливаються у протифазах, причому центр мас елементарної комірки залишається нерухомим ( $m_1 A_1 = -m_2 A_2$ ). В іонному кристалі елементарна комірка містить різнойменно заряджені іони 1 та 2; тому довгохвильові оптичні коливання зумовлюють періодичну зміну електродипольного моменту комірки, внаслідок чого вони взаємо-



Рис. 39. Акустичні й оптичні моди пружних коливань одновимірного кристала

діють з електромагнітним випромінюванням.

На межі першої зони Бриллюена ( $k = \pm \frac{\pi}{a}$ ) частоти  $\omega_1$  і  $\omega_2$  мають значення, які впливають з (13.44):



$$\omega_1\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) = \sqrt{\frac{2\beta}{m_1}}; \quad \omega_2\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) = \sqrt{\frac{2\beta}{m_2}}.$$

Отже, у спектрі пружних коливань кристала існує смуга заборонених частот завширшки

$$\Delta\omega = \omega_2\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) - \omega_1\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) = \sqrt{\frac{2\beta}{m_2}} - \sqrt{\frac{2\beta}{m_1}}.$$

Акустичну й оптичну гілки дисперсійної кривої зображено на рис. 39.

Припустимо тепер, що  $m_1 = m_2 = m$ , тобто кристал складається з однакових атомів з міжатомною відстанню  $\frac{a}{2}$  (див. рис. 38). Тоді в (13.40) амплітуди зміщень атомів слід прирівняти ( $A_1 = A_2 \doteq A$ ), після чого дістанемо одне рівняння, з якого знайдемо закон дисперсії:

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{ka}{4} \right|,$$

що відповідає (13.6) при  $a \rightarrow \frac{a}{2}$ .

### 13.5. Фонони у тривимірному кристалі

Розгляд пружних коливань атомів реального тривимірного кристала здійснюється за схемою, використаною в п. 13.1—13.4, але у цьому разі розрахунки значно складніші. Проте виявляється, що результати, одержані на прикладі одновимірного кристала, застосовні з відповідними доповненнями до тривимірного кристала. Тому, не наводячи обтяжливих розрахунків, сформулюємо основні висновки, які з них випливають.

Будемо вважати, що кристал складається з  $N$  елементарних комірок, в кожній з яких знаходиться  $\sigma$  атомів, тобто кристал містить  $\sigma N$  атомів і має  $3\sigma N$  ступенів вільності.

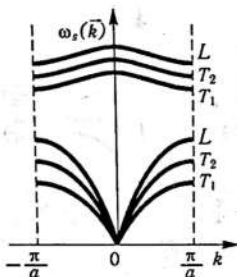


Рис. 40. Оптичні та акустичні моди коливань двоатомного кристала

Обчислення суми кінетичної та потенціальної енергії коливань атомів після введення нормальних координат приводить до функції Гамільтона у вигляді суми енергії  $3\sigma N$  незв'язаних нормальних осциляторів

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, s} \left\{ \left| \bar{P}_{\vec{k}, s} \right|^2 + \omega_s^2(\vec{k}) \left| \bar{A}_{\vec{k}, s} \right|^2 \right\}, \quad (13.43)$$

де хвильовий вектор  $\vec{k}$  набуває згідно з (12.29), (12.31), (13.10)  $N$  значень, а індекс  $s$  нумерує гілки пружних коливань, число яких дорівнює  $3\sigma$ : три гілки акустичних коливань та  $3\sigma - 3$  гілок оптичних коливань.

Колівання і відповідна пружна хвиля певної гілки з певним значенням хвильового вектора  $\vec{k}$  називається *модю* (тобто типом) пружних коливань (хвиль). Таким чином, у кристалі з  $3\sigma N$  ступенями вільності існують  $3\sigma N$  мод пружних коливань із частотами  $\omega_s(\vec{k})$ .

Довгохвильові акустичні коливання атомів елементарної комірки відбуваються синфазно, а при оптичних коливаннях центр мас комірки залишається нерухомим. Якщо елементарна комірка містить два атоми, то вони при оптичних коливаннях коливаються у протифазах.

При двох атомах в елементарній комірці число гілок коливань  $3\sigma = 6$ : три гілки акустичних та три гілки оптичних коливань (рис. 40). В ізотропному кристалі трьома гілкам акустичних коливань відповідають одна поздовжня і дві поперечні хвилі. Трьома гілкам оптичних коливань теж відповідають поздовжня та дві поперечні хвилі. В анізотропному кристалі не існують строго поздовжні, а також строго поперечні хвилі.

Частоти поздовжніх мод ( $L$ ) більші від частот поперечних мод ( $T_1, T_2$ ), а швидкості поширення поздовжніх хвиль менші від швидкостей поширення поперечних хвиль.

Після заміни у (13.43) нормальних координат  $\bar{A}_{\vec{k}, s}$  та імпульсів  $\bar{P}_{\vec{k}, s}$  операторами  $\hat{A}_{\vec{k}, s}, \hat{P}_{\vec{k}, s}$  і переходу до операторів народження та знищення фононів за схемою

$$\hat{A}_{\vec{k}, s} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s(\vec{k})}} (\hat{a}_{-\vec{k}, s}^+ + \hat{a}_{\vec{k}, s}); \quad \hat{P}_{\vec{k}, s} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{2}} (\hat{a}_{\vec{k}, s}^+ - \hat{a}_{-\vec{k}, s})$$

дістанемо оператор Гамільтона кристала (точніше — фононної системи кристала) у вигляді (13.44)

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k},s} \left( \hat{a}_{\vec{k},s}^+ \hat{a}_{\vec{k},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}). \quad (13.45)$$

Оператори  $\hat{a}_{\vec{k},s}^+$ ,  $\hat{a}_{\vec{k},s}$  діють на функції (вектори стану)  $\left| \dots n_{\vec{k},s} \dots \right\rangle$ , змінюючи число фононів моди  $(\vec{k}, s)$  на одиницю:

$$\hat{a}_{\vec{k},s} \left| n_{\vec{k},s} \right\rangle = \sqrt{n_{\vec{k},s}} \left| n_{\vec{k},s} - 1 \right\rangle, \quad \hat{a}_{\vec{k},s}^+ \left| n_{\vec{k},s} \right\rangle = \sqrt{n_{\vec{k},s} + 1} \left| n_{\vec{k},s} + 1 \right\rangle. \quad (13.46)$$

З урахуванням (13.46) повна енергія системи фононів кристала

$$E = \left\langle n_{\vec{k},s} \left| \hat{H} \right| n_{\vec{k},s} \right\rangle = \sum_{\vec{k},s} \left( n_{\vec{k},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}). \quad (13.47)$$

Таким чином, пружні гармонічні коливання атомів кристала з погляду квантової механіки є «газом» незв'язаних квазічастинок — фононів, кожен з яких має енергію  $\hbar \omega_s(\vec{k})$  і квазіімпульс  $\hbar \vec{k}$ . Величина  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  називається *квазіімпульсом фонона*, оскільки зберігається лише з точністю до  $\hbar \vec{g}$ , де  $\vec{g}$  — вектор оберненої ґратки.

При врахуванні ангармонізму коливань атомів фонони стають взаємодіючими; вони можуть «зливатися», «ділитися», «розсіюватися» і т. д.

Якщо кристал знаходиться у стані термодинамічної рівноваги, то середнє число фононів моди  $(\vec{k}, s)$ , тобто з енергією  $\hbar \omega_s(\vec{k})$  та квазіімпульсом  $\hbar \vec{k}$ , визначається статистичним розподілом Бозе — Ейнштейна ( $k_0$  — стала Больцмана)

$$\bar{n}_{\vec{k},s} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{k_0 T}} - 1}.$$

Тому у стані термодинамічної рівноваги енергія системи фононів, тобто енергія теплових коливань атомів

$$\bar{E} = \sum_{\vec{k},s} \left( \bar{n}_{\vec{k},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}) = \sum_{\vec{k},s} \left\{ \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{k_0 T}} - 1} + \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2} \right\}. \quad (13.48)$$

Якщо виконується умова  $\hbar \omega_s(\vec{k}) \ll k_0 T$  (для багатьох кристалів вона реалізується за кімнатних температур  $T = 300$  К), то

можна записати

$$e^{\frac{\hbar\omega_s(\bar{k})}{k_0T}} = 1 + \frac{\hbar\omega_s(\bar{k})}{k_0T};$$

тому

$$\bar{E} = \sum_{\bar{k},s} \left\{ k_0T + \frac{1}{2} \hbar\omega_s(\bar{k}) \right\} = 3\sigma N k_0T + E_0, \quad (13.49)$$

де  $E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\bar{k},s} \hbar\omega_s(\bar{k})$  — нульова енергія (енергія нульових коливань, див. п. 4.5).

Із (13.49) випливає, що при  $\hbar\omega_s(\bar{k}) \ll k_0T$  молярна теплоємність кристалічної ґратки одноатомних кристалів ( $\sigma=1$ ) згідно з законом Дюлонга і Піті

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3\sigma N_A k_0 = 3R,$$

де  $N_A$  — стала Авогадро, а  $N_A k_0 = R$  — універсальна газова стала.

За низьких температур, коли виконується умова  $\hbar\omega_s(\bar{k}) \gg k_0T$ , розрахунок складніший; тому його не розглядатимемо. Він приводить до значення молярної теплоємності кристала (закон Дебая)

$$C_V = \alpha T^3,$$

де  $\alpha$  — стала величина.

# Розділ 14

## ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ СИМЕТРІЇ

### 14.1. Симетрія та її елементи

Урахування симетрії системи має важливе значення у фізиці й, зокрема, у квантовій механіці. У п. 3.6 ми ознайомилися з симетріями простору і часу та з наслідками у вигляді законів збереження, які з них випливають, а в п. 8.1 — із симетрією, пов'язаною з перестановками частинок. Однак застосування принципів симетрії цими прикладами далеко не вичерпується.

Під *симетрією* розуміють наявність перетворень (операцій), відносно яких система, її гамільтоніан і лагранжіан інваріантні. Такі перетворення, тобто відповідні оператори, називаються *елементами симетрії*.

Серед різних типів симетрії існує широкий клас *геометричних симетрій*, елементами яких є повороти, дзеркальні відображення, зміщення (трансляції) та їх комбінації. Такі елементи симетрії мають молекули і кристали.

Розглянемо для прикладу молекулу аміаку  $\text{NH}_3$ , схематично зображену на рис. 41, а. Вона має форму правильної тригранної піраміди, у вершині якої знаходиться атом нітрогену N, а в основі — три атоми гідрогену H, що утворюють рівносторонній трикутник. Вигляд молекули вздовж осі  $z$  показано на рис. 41, б.

При повороті молекули навколо осі  $z$  на кути  $\frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3}$  вона суміщається сама з собою, тобто залишається інваріантною. Молекула суміщається сама з собою також при віддзеркаленні у вертикальних площинах  $\sigma_v$ , що містять вісь  $z$  та три висоти основи. Ці площини на рис. 41, б зображено штриховими лініями. Таким чином, молекула  $\text{NH}_3$  має такі елементи симетрії:  $E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v$ . Тут літерою  $E$  позначено тотожне перетворення (відсутність перетворення), літерами  $C_3, C_3^2$  — повороти на кути  $\frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3}$  навколо осі  $z$  (поворотна вісь симетрії третього порядку), а літерами  $\sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v$  — віддзеркалення у вертикальних площинах.

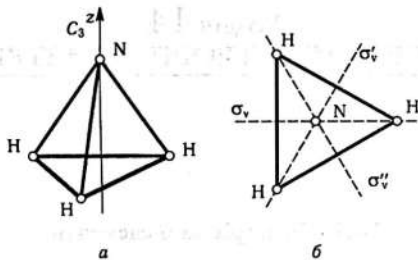


Рис. 41. Схематичне зображення молекули аміаку  $\text{NH}_3$

Сукупність елементів симетрії системи утворює математичний об'єкт, який називається *групою*. Ознайомимося з її основними поняттями.

### 14.2. Загальні відомості про групи

*Групою* називається множина елементів  $A, B, C, \dots$ , що мають такі властивості: 1) існує одиничний (тотожний) елемент  $E$ ; 2) визначається поняття добутку  $AB = C$ , якщо два послідовних перетворення  $B$  й  $A$  еквівалентні перетворенню  $C$  тієї самої множини; 3) виконується закон асоціативності  $(AB)C = A(BC)$ ; 4) довільному елементу  $A$  відповідає обернений елемент  $A^{-1}$  такий, що  $AA^{-1} = A^{-1}A = E$ .

Можна переконатись, що сукупність елементів симетрії молекули  $\text{NH}_3$  утворює групу (вона позначається як група  $C_{3v}$ ).

Число елементів групи позначимо літерою  $g$ , воно називається *порядком групи*. Самі групи будемо позначати великими рукописними літерами  $\mathcal{Y}, \mathcal{P}, \dots$ , а їхні елементи — великими друкованими літерами  $G_1, G_2, G_g$  (для групи  $\mathcal{Y}$ ),  $P_1, P_2, P_g$  (для групи  $\mathcal{P}$ ) і т. д.

Елементи групи, взагалі кажучи, — некомутативні, тобто  $AB \neq BA$ , а якщо вони комутують, то група називається *абелевою*. Окремим випадкам абелевих груп є *циклічні групи*, тобто групи, всі елементи яких є послідовними степенями одного елемента:  $A, A^2, \dots, A^n = E$ .

Якщо у групі  $\mathcal{Y}$  можна виділити деяку сукупність елементів  $\mathcal{P}$ , яка сама утворює групу, то група  $\mathcal{P}$  називається *підгрупою групи*  $\mathcal{Y}$ . Наприклад, у групі  $C_{3v}$  елементи  $C_3, C_3^2, C_3^3 = E$  утворюють групу (циклічну й абелеву), вона позначається як гру-

па  $C_3$ , тобто група  $C_3$  є підгрупою групи  $C_{3V}$ . Порядок підгрупи  $h$  є дільником порядку групи  $g$ , тобто  $g = mh$ , де  $m$  — деяке ціле число. Зокрема, для групи  $C_{3V}$   $m = 2$ , оскільки  $g = 6$ , а  $h = 3$ . Отже, якщо  $g$  — просте число, то група  $\mathcal{U}$  не має підгруп.

Елементи групи  $A, B$  називаються *взаємно спряженими*, якщо  $A = CBC^{-1}$ , де  $C$  — елемент тієї самої групи. Обернена рівність має вигляд  $B = C^{-1}AC$ . Підставляючи замість  $C$  послідовно всі елементи групи, дістаємо сукупність взаємно спряжених елементів, яка називається *класом*. В абелевих групах  $CBC^{-1} = BCC^{-1} = B$ , тому кожен елемент сам по собі утворює клас. Одиначний елемент теж утворює клас. Зокрема, абелева група  $C_3$  має три класи:  $E, C_3, C_3^2$ . Група  $C_{3V}$  не є абелевою, її шість елементів утворюють теж три класи:  $E, 2C_3, 3\sigma_V$ .

Візьмемо дві групи  $\mathcal{U}, \mathcal{P}$  за порядками  $g, p$  з елементами  $G_i$  ( $i = 1, 2, \dots, g$ ),  $P_j$  ( $j = 1, 2, \dots, p$ ) за умови, що елементи групи  $\mathcal{U}$  комутують з елементами групи  $\mathcal{P}$  ( $G_i P_j = P_j G_i$ ), й утворимо всі можливі добутки  $G_i P_j$ . Внаслідок цього матимемо групу, яка називається *прямим добутком* груп  $\mathcal{U}$  та  $\mathcal{P}$  і позначається як  $\mathcal{U} \times \mathcal{P}$  порядку  $gp$ .

Дві групи  $\mathcal{U}$  та  $\mathcal{P}$  називаються *ізоморфними*, коли між їхніми елементами існує взаємно однозначна відповідність: якщо елементу  $G_i$  відповідає елемент  $P_j$ , а елементу  $G_k$  — елемент  $P_l$ , то елементу  $G_i G_k = G_m$  має відповідати елемент  $P_j P_l = P_n$ . Ізоморфні групи мають однакове число елементів й однакові класи. Приклади ізоморфних груп наводяться нижче.

### 14.3. Точкові групи

Молекули і кристали є об'єктами, що мають симетрію та скінченні розміри; тому при перетворенні симетрії вони не повинні зміщуватись як ціле, інакше не сумістяться самі з собою. При перетворенні симетрії хоча б одна їхня точка має залишитися 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 реалізуватися); 2) площини симетрії  $\sigma_h$ , перпендикулярні до осей  $C_n$ ; 3) площини симетрії  $\sigma_v$ , що містять вісь  $C_n$ ; 4) дзеркально-поворотні осі  $S_n = C_n \sigma_h$ .

Можна показати, що число точкових груп симетрії молекул та кристалів дорівнює 32 (32 кристалічних класи). Перелік усіх

точкових груп з їхніми елементами симетрії, класами й іншими відомостями наводиться в літературі (див., наприклад, [4, 5]). Назвемо найпростіші з них.

Групи  $C_n$  ( $n = 2, 3, 4, 6$ ) мають елементи  $C_n, C_n^2, \dots, C_n^n = E$ . Це циклічні, а отже, абелеві групи. Кожен елемент сам по собі утворює клас.

Група  $C_s$  має елементи  $E$  та інверсію  $I$  (віддзеркалення у початку координат), а також два відповідних класи. Незавжди зрозуміти, що групи  $C_2, C_s$  і  $C_i$  — ізоморфні.

Групи  $C_{nh}$  ( $C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$ ) мають  $2n$  елементів:  $n$  поворотів  $C_n, C_n^2, \dots, C_n^n = E$  та  $n$  дзеркально-поворотних перетворень  $C_n^k \sigma_h, n = 1, 2, \dots, n$ . Ці групи — абелеві, число класів дорівнює числу елементів; крім того, групи  $C_{nh}$  є прямим добутком груп  $C_n$  і  $C_s$  тобто  $C_{nh} = C_n C_s$ .

Групи  $C_{nv}$  мають  $n$  поворотів  $C_n^k$  та  $n$  вертикальних площин симетрії, що проходять через вісь  $C_n$ . Куты між площинами дорівнюють  $\frac{\pi}{n}$ .

Групи  $D_n$  мають  $n$  поворотів  $C_n^k$  й  $n$  горизонтальних осей симетрії другого порядку, що перетинаються під кутами  $\frac{\pi}{n}$ . Наприклад, група  $D_2$  має три взаємно перпендикулярні осі другого порядку (повороти на кут  $\pi$  навколо осей  $x, y, z$ ).

#### 14.4. Зображення груп

Елементи групи є операторами, але явний вигляд оператора залежить від вибору зображення, тобто від базисних функцій, на яких обчислюються його матричні елементи (див. п. 7.1). Нагадаємо у зв'язку з цим, що оператор імпульсу в координатному зображенні має вигляд  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ , а в імпульсному — вигляд неперервної діагональної матриці  $\langle \hat{p}' | \hat{p} | \hat{p} \rangle = \hat{p}\delta(\hat{p}' - \hat{p})$ .

Нехай група  $\mathcal{G}$ , 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  $\varphi$  і подіємо на неї операторами  $\hat{G}$  групи  $\mathcal{G}$ . Внаслідок дії дістанемо  $g$  нових функцій  $\hat{G}_1\varphi = \varphi_1, \hat{G}_2\varphi = \varphi_2, \dots, \hat{G}_g\varphi = \varphi_g$ . 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  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_f$ . Якщо на одну з цих функцій подіяти оператором  $\hat{G}$  групи  $\mathcal{U}$ , то дістанемо лінійну комбінацію цих самих функцій:

$$\hat{G}\varphi_i = \sum_{k=1}^f \hat{G}_{ki}\varphi_k. \quad (14.1)$$

Функції  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_f$  можна вибрати ортонормованими; тоді неважко показати, що

$$G_{ki} = \int \varphi_k^* \hat{G} \varphi_i d\tau. \quad (14.2)$$

Таким чином, кожному оператору  $\hat{G}$  групи  $\mathcal{U}$  відповідає матриця  $G_{ki}$ , яка має  $f$  рядків та  $f$  стовпців. Сукупність цих матриць здійснює зображення групи  $\mathcal{U}$ . Функції  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_f$  називаються *базисом зображення*, а число  $f$  — вимірністю зображення. Матриці  $G_{ki}$  унітарні, тобто

$$\sum_i G_{ki} G_{li}^+ = \sum_i G_{ki} G_{li}^* = \delta_{kl}. \quad (14.3)$$

Сума діагональних елементів матриці (слід матриці) називається її *характером* і позначається як  $\chi(G)$ :

$$\sum_{i=1}^f G_{ii} = \chi(G). \quad (14.4)$$

Характери матриць зображення групи є важливою характеристикою зображення. Важливо також, що характери матриць елементів симетрії одного класу — однакові.

Якщо базисні функції  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_f$  можна дібрати так, щоб вони поділялися на кілька наборів

$$\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{f_1}; \varphi'_{f_1+1}, \varphi'_{f_1+2}, \dots, \varphi'_{f_1+f_2}; \dots; f_1 + f_2 + \dots = f$$

таких, що під дією елементів групи функції кожного набору перетворюватимуться лише через функції цього самого набору, не зачіпаючи функції інших наборів, тобто

$$\hat{G}\varphi_i = \sum_{k=1}^{f_1} G_{ki}\varphi_k; \hat{G}\varphi'_i = \sum_{k=1}^{f_2} G'_{ki}\varphi'_k, \dots, \quad (14.5)$$

то кажуть, що  $f$ -вимірне зображення групи є *звідним*. Якщо вказаного поділу на набори зробити неможливо, то зображення називається *незвідним*. Самий поділ називається *розкладанням* звідного зображення групи на незвідні зображення.

Незвідні зображення з відповідними характерами елементів відіграють головну роль у квантово-механічних застосуваннях теорії груп.

Можна показати, що число різних незвідних зображень групи дорівнює числу класів у групі.

Для матричних елементів та характеристик елементів незвідних зображень  $\alpha$  і  $\beta$  групи  $G$  справджуються співвідношення

$$\sum_G G_{ik}^{(\alpha)} G_{lm}^{(\beta)*} = 0, \alpha \neq \beta; \quad (14.6)$$

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G) \chi^{(\beta)*}(G) = g \delta_{\alpha\beta}; \quad (14.7)$$

тому при  $\alpha = \beta$  маємо

$$\sum_G |\chi^{(\alpha)}(G)|^2 = g. \quad (14.8)$$

Це співвідношення можна використовувати як *критерій незвідності зображення*. Для звідного зображення сума у лівій частині (14.8) буде більшою від  $g$ .

Якщо  $\chi(G)$  — характери деякого звідного зображення групи  $\mathcal{Y}$ , а  $\chi^{(\alpha)}(G)$  — характери  $\alpha$ -го незвідного зображення цієї групи, то формула

$$a^{(\alpha)} = \frac{1}{g} \sum_G \chi(G) \chi^{(\alpha)}(G)^* \quad (14.9)$$

визначає, скільки разів незвідне зображення  $\alpha$  міститься у звідному зображенні. Ця формула дає змогу здійснювати розкладання звідних зображень групи на незвідні зображення.

Сума квадратів вимірностей незвідних зображень дорівнює її порядку:

$$f_1^2 + f_2^2 + \dots + f_r^2 = g. \quad (14.10)$$

Тут літерою  $r$  позначено число класів у групі. В абелевих групах число класів дорівнює числу елементів; тому згідно з (14.10) усі незвідні зображення абелевих груп — одновимірні.

Серед незвідних зображень групи є одне тривіальне, яке здійснюється функцією  $\Psi$ , інваріантною відносно всіх операцій симетрії, тобто

$$\hat{G}_1 \Psi = 1\Psi = \Psi, \hat{G}_2 \Psi = 1\Psi = \Psi, \dots, \hat{G}_g \Psi = 1\Psi = \Psi. \quad (14.11)$$

Це — одиничне, або повносиметричне, зображення групи; в ньому характери всіх елементів дорівнюють одиниці. Зрозуміло, що одиничне зображення — одновимірне.

Розглянемо два незвідних зображення  $\alpha, \beta$  деякої групи  $\mathcal{Y}$  вимірностями  $f_\alpha$  й  $f_\beta$  з базисними функціями  $\phi_1^{(\alpha)}, \phi_2^{(\alpha)}, \dots$

$\varphi_{f_\alpha}^{(\alpha)}, \Psi_1^{(\beta)}, \Psi_2^{(\beta)}, \dots, \Psi_{f_\beta}^{(\beta)}$ . Перемноживши функції базису  $\alpha$  на функції базису  $\beta$ , дістанемо  $f_\alpha f_\beta$  нових функцій  $\varphi_i^{(\alpha)} \Psi_j^{(\beta)}$ , які є базисом нового зображення вимірністю  $f_\alpha f_\beta$ . Це зображення називається *прямим добутком* зображень  $\alpha$  та  $\beta$  і позначається як  $\alpha \times \beta$ . Характери елементів у ньому позначаються як  $(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G)$  та виражаються формулою

$$(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G) = \chi^{(\alpha)}(G) \chi^{(\beta)}(G). \quad (14.12)$$

Прямий добуток двох незвідних різних зображень є незвідним зображенням лише тоді, коли хоча б одне із зображень групи  $\alpha, \beta$  є одиничним.

Якщо незвідні зображення  $\alpha, \beta$  збігаються, то маємо прямий добуток зображення самого на себе. Він здійснюється  $f^2$  функціями  $\varphi_i \Psi_j$ , оскільки два різних набори функцій  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_f$  і  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_f$  здійснюють одне й те саме зображення. У цьому разі прямий добуток зображення самого на себе як звідне зображення можна поділити на симетричний й антисиметричний добутки. 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 виражаються формулою

$$[\chi^2](G) = \frac{1}{2} \{ [\chi(G)]^2 + \chi(G^2) \}. \quad (14.13)$$

Антисиметричний добуток здійснюється  $f(f-1)/2$  функціями  $\varphi_i \Psi_k - \varphi_k \Psi_i$ , а його характери обчислюються за формулою

$$\{\chi^2\}(G) = \frac{1}{2} \{ [\chi(G)]^2 - \chi(G^2) \}. \quad (14.14)$$

Якщо ж функції  $\varphi_i$  та  $\Psi_i$  збігаються, то 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 із (14.7), (14.9), (14.12).

Розглянемо поняття рядків зображення. Нехай незвідне зображення  $\alpha$  має вимірність  $f_\alpha > 1$  і базисні функції  $\varphi_1^{(\alpha)}, \varphi_2^{(\alpha)}, \dots, \varphi_{f_\alpha}^{(\alpha)}$ . Тоді матричні елементи

$$(G_j)_{11}^{(\alpha)} = \int \varphi_1^{(\alpha)*} \hat{G}_j \varphi_1^{(\alpha)} d\tau, \quad j = 1, 2, \dots, g, \quad (14.15)$$

утворюють перший рядок незвідного зображення  $\alpha$ . Аналогічно матричні елементи

$$(G_j)_{22}^{(\alpha)} = \int \varphi_2^{(\alpha)*} \hat{G}_j \varphi_2^{(\alpha)} d\tau, \quad j=1, 2, \dots, g, \quad (14.16)$$

утворюють другий рядок і т.д. Зрозуміло, що (див. (14.4))

$$\chi^{(\alpha)}(G_j) = \sum_i (G_j)_{ii}^{(\alpha)}. \quad (14.17)$$

Важливе значення має розвинення довільної функції  $\Psi$  за незвідними зображеннями (та їхніми рядками) у вигляді суми функцій

$$\Psi = \sum_{\alpha} \sum_i \Psi_i^{(\alpha)}, \quad (14.18)$$

де функція  $\Psi_i^{(\alpha)}$  перетворюється за рядком  $i$  незвідного зображення  $\alpha$ , причому

$$\Psi_i^{(\alpha)} = \frac{f_{\alpha}}{g} \sum_G G_{ii}^{(\alpha)} \hat{G} \Psi. \quad (14.19)$$

Розвинення за незвідними зображеннями незалежно від рядків має вигляд

$$\Psi^{(\alpha)} = \sum_i \Psi_i^{(\alpha)} = \frac{f_{\alpha}}{g} \sum_G \chi^{(\alpha)}(G) \hat{G} \Psi. \quad (14.20)$$

Зауважимо, що функції  $\Psi_i^{(\alpha)}$ ,  $\Psi^{(\alpha)}$  можна розглядати як проєкції функції  $\Psi$  відповідно на  $i$ -й рядок незвідного зображення  $\alpha$  і на зображення  $\alpha$  загалом.

Розглянемо ще незвідні зображення прямого добутку груп. Візьмемо незвідне зображення  $\alpha$  групи  $\mathcal{Y}$ , здійснюване функціями  $\varphi_i^{(\alpha)}$ , та незвідне зображення  $\beta$  групи  $\mathcal{P}$ , здійснюване функціями  $\varphi_k^{(\beta)}$ . Добутки  $\varphi_i^{(\alpha)} \varphi_k^{(\beta)}$  здійснюють незвідне зображення прямого добутку груп  $\mathcal{Y} \times \mathcal{P}$ , характери якого визначаються добутками

$$\chi(C) = \chi^{(\alpha)}(G) \chi^{(\beta)}(P), \quad (14.21)$$

де  $C = GP$ . Добутки всіх незвідних зображень групи  $\mathcal{Y}$  на всі незвідні зображення групи  $\mathcal{P}$  дають всі незвідні зображення прямого добутку груп  $\mathcal{Y} \times \mathcal{P}$ .

## 14.5. Незвідні зображення точкових груп

Незвідні зображення точкових груп, їх позначення і характери елементів описано у відповідній літературі, наприклад у [4, 5]. Однак корисно розглянути міркування, на підставі яких їх знайдено; тому незвідні зображення деяких груп проаналізуємо детально.

**Ізоморфні групи  $C_2, C_3, C_i$ .** Ці групи мають однакове число класів, а отже, незвідних зображень та однакові характери відповідних елементів. Тому детальніше розглянемо групу  $C_2$ .

Це абелева група з елементами  $E$  і  $C_2$ , має два одновимірних незвідних зображення, що здійснюються функціями  $\Psi_1$  та  $\Psi_2$ . Матриці елементів у цих зображеннях є  $1 \times 1$ -матрицями першого порядку, тобто числами (дійсними або комплексними), які будемо позначати літерою  $\gamma$ .

Візьмемо базисну функцію  $\Psi$  і подіємо на неї операторами  $\hat{C}_2$  та  $\hat{C}_2^2 = \hat{E}$ :

$$\hat{C}_2 \Psi = \gamma \Psi; \hat{C}_2^2 \Psi = \hat{E} \Psi = \gamma^2 \Psi = \Psi.$$

Отже,  $\gamma^2 = 1$ ,  $\gamma = \pm 1$ . Значенню  $\gamma_1 = 1$  відповідає базисна функція  $\Psi_1$ , що здійснює одиничне зображення:

$$\hat{C}_2 \Psi_1 = \gamma_1 \Psi_1 = 1 \Psi_1; \hat{C}_2^2 \Psi_1 = \hat{E} \Psi_1 = \gamma_1^2 \Psi_1 = 1 \Psi_1.$$

Значенню  $\gamma_2 = -1$  відповідає базисна функція  $\Psi_2$ , антисиметрична до операції повороту  $C_2$ , яка здійснює друге одновимірне зображення:

$$\hat{C}_2 \Psi_2 = \gamma_2 \Psi_2 = -1 \Psi_2; \hat{C}_2^2 \Psi_2 = \hat{E} \Psi_2 = \gamma_2^2 \Psi_2 = 1 \Psi_2.$$

Зауважимо, що конкретний вигляд функцій  $\Psi_1$  і  $\Psi_2$  не має значення; значення мають лише їхні трансформаційні властивості, тобто властивості, пов'язані з перетворенням симетрії.

Одновимірні зображення позначаються літерою  $A$ , якщо базисні функції симетричні відносно поворотів (як функція  $\Psi_1$ ), та літерою  $B$  для антисиметричних функцій (як функція  $\Psi_2$ ).

Незвідні зображення і характери елементів ізоморфних груп  $C_2, C_s, C_i$  наведено в табл. 7. У групі  $C_s$  базисна функція  $\Psi_1$  симетрична відносно відзеркалення в площині  $\sigma_h$ , а функція  $\Psi_2$  антисиметрична. У подібних випадках різні одновимірні незвідні зображення позначаються літерою  $A$  з різною кількістю штрихів.

У групі  $C_i$  функція  $\Psi_1$  симетрична, а функція  $\Psi_2$  антисиметрична відносно інверсії  $I$ . Її незвідні зображення позначаються  $A'_g$  та  $A''_u$ . Індeksi  $g, u$  відповідають першим літерам німецьких слів *gerade* — парний і *ungerade* — непарний.

Т а б л и ц я 7. Незвідні зображення і характери елементів ізоморфних груп  $C_2, C_3, C_i$

| $C_2$     | $C_3$      | $C_i$          | $E$ | $C_2$      |
|-----------|------------|----------------|-----|------------|
|           |            |                | $E$ | $\sigma_h$ |
|           |            |                | $E$ | $I$        |
| $A, z$    | $A', x, y$ | $A_g$          | 1   | 1          |
| $B, x, y$ | $A'', z$   | $A_u, x, y, z$ | 1   | -1         |

У табл. 7 показано також, за якими зображеннями при перетвореннях симетрії змінюються координати  $x, y, z$ .

Група  $C_3$ . Це абелева група з елементами  $C_3, C_3^2, E$ . Вона має три одновимірних незвідних зображення. Позначивши базисну функцію як  $\Psi$ , дістанемо

$$\hat{C}_3\Psi = \gamma\Psi; \hat{C}_3^2\Psi = \gamma^2\Psi; \hat{C}_3^3\Psi = \hat{E}\Psi = \gamma^3\Psi = \Psi,$$

тому  $\gamma^3 = 1, \gamma_{1,2,3} = \sqrt[3]{1} = \exp(2\pi i/3), l = 1, 2, 3$ .

Таким чином, маємо три базисні функції для трьох одновимірних незвідних зображень:  $\Psi_1$  для  $\gamma_1 = \exp(2\pi i/3) = \varepsilon$ ,  $\Psi_2$  для  $\gamma_2 = \exp(4\pi i/3) = \varepsilon^2$ ,  $\Psi_3$  для  $\gamma_3 = \exp(2\pi i) = 1$ .

Зрозуміло, що одиничне зображення здійснюється функцією  $\Psi_3$ :

$$\hat{C}_3\Psi_3 = \gamma_3\Psi_3 = 1\Psi_3; \hat{C}_3^2\Psi_3 = \gamma_3^2\Psi_3 = 1\Psi_3;$$

$$\hat{C}_3^3\Psi_3 = \hat{E}\Psi_3 = \gamma_3^3\Psi_3 = 1\Psi_3.$$

Друге одновимірне незвідне зображення здійснюється функцією  $\Psi_1$ :

$$\hat{C}_3\Psi_1 = \gamma_1\Psi_1 = \varepsilon\Psi_1; \hat{C}_3^2\Psi_1 = \gamma_1^2\Psi_1 = \varepsilon^2\Psi_1;$$

$$\hat{C}_3^3\Psi_1 = \hat{E}\Psi_1 = \gamma_1^3\Psi_1 = 1\Psi_1.$$

Тут використано позначення  $\varepsilon = \exp(2\pi i/3), \varepsilon^2 = \exp(4\pi i/3)$ .

Третє одновимірне незвідне зображення здійснюється функцією  $\Psi_2$ :

$$\hat{C}_3\Psi_2 = \gamma_2\Psi_2 = \varepsilon^2\Psi_2; \hat{C}_3^2\Psi_2 = \varepsilon^4\Psi_2 = \varepsilon\Psi_2;$$

$$\hat{C}_3^3\Psi_2 = \hat{E}\Psi_2 = \gamma_2^3\Psi_2 = 1\Psi_2.$$

Оскільки

$$\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{3}} = \cos \frac{2\pi}{3} + i \sin \frac{2\pi}{3} = -\frac{1}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2};$$

$$\varepsilon^2 = e^{\frac{4\pi i}{3}} = \cos \frac{4\pi}{3} + i \sin \frac{4\pi}{3} =$$

$$= -\frac{1}{2} - i \frac{\sqrt{3}}{2},$$

Таблиця 8. Незвідні зображення і характери елементів групи  $C_3$

| $C_3$         | $E$ | $C_3$           | $C_3^2$         |
|---------------|-----|-----------------|-----------------|
| $A, z$        | 1   | 1               | 1               |
| $E, x \pm iy$ | 1   | $\varepsilon$   | $\varepsilon^2$ |
|               | 1   | $\varepsilon^2$ | $\varepsilon$   |

друге та третє зображення комплексно-спряжені і їх слід розглядати як одне двовимірне незвідне зображення  $E$  з двома рядками (зображення  $E$  не плутати з

одиничним елементом  $E!$ ).

У табл. 8 наведено незвідні зображення і характери елементів групи  $C_3$ .

Ізоморфні групи  $C_4, S_4$ . Група  $C_4$  — абелева з елементами  $E, C_4^2, C_2, C_4^3$ . Вона має чотири одновимірних незвідних зображення з базисними функціями  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ . На підставі 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

$$\gamma^4 = 1, \gamma_{1,2,3,4} = \sqrt[4]{1} = \exp(2\pi i l / 4), l = 1, 2, 3, 4.$$

Одиничне незвідне зображення  $A$  здійснюється базисною функцією  $\Psi_4$ , 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  $\Psi_1$ , для якої

$$l = 1, \gamma = \gamma_1 = \exp(2\pi i / 4) = \exp(\pi i / 2) = i;$$

$$\hat{C}_4 \Psi_1 = \gamma_1 \Psi_1 = i \Psi_1; \hat{C}_2 \Psi_1 = \gamma_1^2 \Psi_1 = (i)^2 \Psi_1 = -1 \Psi_1;$$

$$\hat{C}_4^3 \Psi_1 = \gamma_1^3 \Psi_1 = (i)^3 \Psi_1 = -i \Psi_1; \hat{C}_4^4 \Psi_1 = \hat{E} \Psi_1 = \gamma_1^4 \Psi_1 = (i)^4 \Psi_1 = 1 \Psi_1.$$

Третє незвідне зображення  $B$  здійснюється функцією  $\Psi_2$ , 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  $\Psi_3$ , для якої  $l=3$ ,  $\gamma = \gamma_3 = \exp(3\pi i/2) = -i$ :

$$\begin{aligned}\hat{C}_4\Psi_3 &= \gamma_3\Psi_3 = -i\Psi_3; \hat{C}_2\Psi_3 = \gamma_3^2\Psi_3 = -1\Psi_3; \\ \hat{C}_3\Psi_3 &= \gamma_3^3\Psi_3 = (-i)^3\Psi_3 = i; \hat{C}_4^4\Psi_3 = \gamma_3^4\Psi_3 = \hat{E}\Psi_3 = (-i)^4 = 1\Psi_3.\end{aligned}$$

Друге і четверте зображення комплексно-спряжені й утворюють одне двовимірне незвідне зображення  $E$ .

Незвідні зображення і характери елементів груп  $C_4, S_4$  наведено в табл. 9.

Ізоморфні групи  $C_{3V}, D_3$ . Група  $C_{3V}$  не абелева, вона має елементи  $E, C_3, C_3^2, \sigma_V, \sigma'_V, \sigma''_V$ , які схематично зображено на рис. 41. Ці елементи утворюють три класи:  $E, 2C_3, 3\sigma_V$ , тому група має три незвідних зображення. Позначивши їхні вимірності як  $f_1, f_2, f_3$ , на основі (14.10) дістанемо рівняння  $f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 = 6$ . Для одиничного зображення  $f_1 = 1$ , тому рівняння набирає вигляду  $f_2^2 + f_3^2 = 5$ , що має два еквівалентних розв'язки (числа  $f_2, f_3$  мають бути цілими)  $f_2 = 1, f_3 = 2$  або  $f_2 = 2, f_3 = 1$ . Це означає, що група  $C_{3V}$  має два одновимірних незвідних зображення та одне двовимірне таке зображення.

Одиничні зображення всіх груп здійснюються інваріантною щодо всіх елементів групи функцією (див. попередні групи). Позначимо її як  $\Psi_1$  і дістанемо

$$\begin{aligned}\hat{E}\Psi_1 &= 1\Psi_1; \hat{C}_3\Psi_1 = 1\Psi_1; \hat{C}_3^2\Psi_1 = 1\Psi_1; \\ \hat{\sigma}_V\Psi_1 &= 1\Psi_1, \hat{\sigma}'_V\Psi_1 = 1\Psi_1, \hat{\sigma}''_V\Psi_1 = 1\Psi_1.\end{aligned}$$

Прикладом функції  $\Psi_1$  може бути координата  $z$ , інваріантна щодо всіх елементів групи  $C_{3V}$ .

Друге одновимірне незвідне зображення групи  $C_{3V}$  здійснюється функцією  $\Psi_2$ , яка симетрична відносно елементів  $E, C_3, C_3^2$ , але антисиметрична відносно віддзеркалень у площинах  $\sigma_V$ :

$$\begin{aligned}\hat{E}\Psi_2 &= 1\Psi_2; \hat{C}_3\Psi_2 = 1\Psi_2; \hat{C}_3^2\Psi_2 = 1\Psi_2; \\ \hat{\sigma}_V\Psi_2 &= -1\Psi_2; \hat{\sigma}'_V\Psi_2 = -1\Psi_2; \hat{\sigma}''_V\Psi_2 = -1\Psi_2.\end{aligned}$$

Т а б л и ц я 9. 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      |
| $E, x \pm iy$ | $E, x \pm iy$ | 1   | $i$   | -1    | $-i$    |
|               |               | 1   | $-i$  | -1    | $i$     |



Двовимірне незвідне зображення здійснюється функціями  $V_1$  та  $V_2$ , які при перетвореннях симетрії групи  $C_{3V}$  мають змінюватися за правилом (14.1):

$$\hat{G}V_1 = G_{11}V_1 + G_{12}V_2, \quad \hat{G}V_2 = G_{21}V_1 + G_{22}V_2,$$

тобто оператори групи повинні мати вигляд дворядних квадратних матриць з елементами, які згідно з (14.2) обчислюються за формулою

$$G_{ij} = \int V_i^* \hat{G}V_j d\tau, \quad i, j = 1, 2. \quad (14.22)$$

Базисні функції  $V_1, V_2$  можна вибрати у вигляді ортонормованих функцій

$$V_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi}; \quad V_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi}, \quad (14.23)$$

де  $\varphi$  — азимутальний кут ( $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ ).

Оператори  $\hat{C}_3, \hat{C}_3^2$  збільшують азимутальний кут  $\varphi$  відповідно на  $2\pi/3$  і  $4\pi/3$ , а кожен з трьох операторів дзеркального відображення  $\hat{\sigma}_V$  замінює кут  $\varphi$  кутом  $-\varphi$ ; тому

$$\begin{aligned} \hat{E}V_{1,2} &= V_{1,2}; \quad \hat{C}_3V_{1,2} = e^{\pm \frac{2\pi i}{3}} V_{1,2}, \quad \hat{C}_3^2V_{1,2} = e^{\pm \frac{4\pi i}{3}} V_{1,2}; \\ \hat{\sigma}_V V_{1,2} &= \hat{\sigma}'_V V_{1,2} = \hat{\sigma}''_V V_{1,2} = V_{2,1}. \end{aligned} \quad (14.24)$$

Користуючись (14.22), (14.23) та враховуючи (14.24), знайдемо матриці, що зображають оператори групи  $C_{3V}$  у двовимірному незвідному зображенні  $E$ . Вони мають вигляд

$$\begin{aligned} \hat{E} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \hat{C}_3 = \begin{pmatrix} e^{\frac{2\pi i}{3}} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{2\pi i}{3}} \end{pmatrix}, \quad \hat{C}_3^2 = \begin{pmatrix} e^{\frac{4\pi i}{3}} & 0 \\ 0 & e^{\frac{4\pi i}{3}} \end{pmatrix}; \\ \hat{\sigma}_V &= \hat{\sigma}'_V = \hat{\sigma}''_V = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

а їхні характери

$$\begin{aligned} \chi^{(E)}(E) &= 2, \quad \chi^{(E)}(C_3) = \chi^{(E)}(C_3^2) = -1; \\ \chi^{(E)}(\sigma_V) &= \chi^{(E)}(\sigma'_V) = \chi^{(E)}(\sigma''_V) = 0. \end{aligned}$$

Незвідні зображення і характери елементів ізоморфних груп  $C_{3V}, D_3$  наведено в табл. 10.

З незвідними зображеннями інших груп радимо ознайомитись у [4, 5].

Т а б л и ц я 10. Незвідні зображення і характери елементів ізоморфних груп  $C_{3V}$ ,  $D_3$

| $C_{3V}$  |           | $E$ | $2C_3$ | $3\sigma_V$ |
|-----------|-----------|-----|--------|-------------|
| $D_3$     |           | $E$ | $2C_3$ | $2U_2$      |
| $A_1, z$  | $A_1$     | 1   | 1      | 1           |
| $A_2$     | $A_2, z$  | 1   | 1      | -1          |
| $E, x, y$ | $E, x, y$ | 2   | -1     | 0           |

На завершення ознайомимося ще з одним зображенням групи  $C_{3V}$ , яке здійснюється ортами  $\bar{e}_1 = \bar{i}$ ,  $\bar{e}_2 = \bar{j}$ ,  $\bar{e}_3 = \bar{k}$ . Це тривимірне звідне зображення називається *векторним* і позначається літерою  $V$ . У ньому матриця одиничного елемента є одиничною діагональною  $3 \times 3$ -матрицею, а матриці елементів  $C_3$  — матрицями коефіцієнтів перетворення векторів при повороті навколо осі  $z$  на кути  $\frac{2\pi}{3}$  та  $\frac{4\pi}{3}$ , причому

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \hat{C}_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \hat{C}_3^2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Якщо вісь  $x$  координатної системи вибрати у площині  $\sigma_V$ , то

$$\hat{\sigma}_V = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \hat{\sigma}'_V = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \hat{\sigma}''_V = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Характери елементів векторного зображення групи  $C_{3V}$  та ізоморфної з нею групи  $D_3$  наведено в табл. 11.

Розкладемо це зображення на незвідні зображення групи  $C_{3V}$ . Користуючись формулою (14.9) і табл. 10, 11, знаходимо  $a(A_1) = 1$ ,  $a(A_2) = 0$ ,  $a(E) = 1$ .

Таким чином, векторне зображення  $V$  містить одиничне зображення  $A_1$  та двовимірне зображення  $E$  групи  $C_{3V}$ .

Т а б л и ц я 11. 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           |

## 14.6. Застосування теорії груп у квантовій механіці

Класифікація термів. Нехай  $\mathcal{U}$  — група симетрії квантової системи, а  $\hat{H}$  — її оператор Гамільтона. Система інваріантна щодо операцій групи  $\mathcal{U}$ ; тому гамільтоніан теж інваріантний відносно цих операцій, тобто комутує з операторами групи:  $\hat{G}\hat{H} = \hat{H}\hat{G}$ . Внаслідок цього інваріантним буде також стаціонарне рівняння Шредінгера  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  системи.

Розглянемо деякий рівень енергії  $E = E_k$  системи. Він, як правило, вироджений, тобто йому відповідають кілька різних хвильових функцій  $\Psi_{k1}, \Psi_{k2}, \dots, \Psi_{kf}$ . Сукупність цих функцій разом із значенням енергії  $E_k$  називається *термом*. Усі ці функції окремо й у вигляді лінійної комбінації задовольняють рівняння Шредінгера  $\hat{H}\Psi = E_k\Psi$ .

Запишемо рівняння Шредінгера для функції терма  $\Psi_{ki}$  і подіємо на нього оператором  $\hat{G}$  групи  $\mathcal{U}$ :

$$\hat{G}\hat{H}\Psi_{ki} = \hat{G}E_k\Psi_{ki}; \hat{H}\hat{G}\Psi_{ki} = E_k\hat{G}\Psi_{ki}; \hat{H}\Psi'_k = E_k\Psi'_k. \quad (14.25)$$

Тут  $\Psi'_k$  — функція, утворювана внаслідок дії оператора  $\hat{G}$  на функцію  $\Psi_{ki}$ . Отже, функція  $\Psi'_k$  теж задовольняє рівняння Шредінгера і відповідає енергії  $E = E_k$ . Це означає, що вона має дорівнювати лінійній комбінації функцій  $\Psi_{ki}$ :

$$\Psi'_k = \hat{G}\Psi_{ki} = \sum_{j=1}^f G_{ji}\Psi_{kj}. \quad (14.26)$$

Ця формула відповідає формулі (14.1), тобто хвильові функції терма  $\Psi_{k1}, \Psi_{k2}, \dots, \Psi_{kf}$  здійснюють одне з незвідних зображень групи  $\mathcal{U}$  та є базисом цього зображення.

Таким чином, формулюємо 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, як кажуть, належать до нього.

Візьмемо для прикладу молекулу  $\text{NH}_3$ , група симетрії якої  $C_{3v}$ . Терми молекули класифікуються за незвідними зображеннями  $A_1, A_2, E$  групи  $C_{3v}$  (див. табл. 10). Якщо терм належить до одновимірного зображення  $A_1$ , то йому відповідає лише одна хвильова функція (терм не вироджений), інваріантна щодо всіх операцій групи. Якщо терм належить до одновимірного зображення  $A_2$ , то 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  $E$  двократно вироджений, йому відповідають дві хвильові функції. Збурення може зняти виродження, внаслідок чого терм розщепиться на два терми (див. нижче).

**Правила відбору для матричних елементів.** Нехай терм квантової системи належить до незвідного зображення  $\alpha$  групи симетрії  $\mathcal{G}$ . Візьмемо одну з його хвильових функцій  $\Psi_i^{(\alpha)}$  і проінтегруємо її по всьому конфігураційному простору:

$$\int \Psi_i^{(\alpha)} d\tau = \int \hat{G} \Psi_i^{(\alpha)} d\tau. \quad (14.27)$$

Інтеграли в (14.27) рівні, тому що дія оператора  $\hat{G}$  зводиться до перетворення координат, а при інтегуванні по всьому простору визначений інтеграл не залежить від вибору координатної системи.

Візьмемо суму (14.27) за всіма елементами групи  $G$ :

$$\sum_G \Psi_i^{(\alpha)} d\tau = \sum_G \hat{G} \Psi_i^{(\alpha)} d\tau = \sum_G \int \sum_j \hat{G}_{ji}^{(\alpha)} \Psi_j^{(\alpha)} d\tau = \sum_j \int \sum_G \hat{G}_{ji}^{(\alpha)} \Psi_j^{(\alpha)} d\tau. \quad (14.28)$$

У лівій частині (14.28) підінтегральна функція  $\Psi_i^{(\alpha)}$  від  $G$  не залежить, тому

$$\sum_G \int \Psi_i^{(\alpha)} d\tau = g \int \Psi_i^{(\alpha)} d\tau.$$

Отже, (14.28) можна записати як

$$g \int \Psi_i^{(\alpha)} d\tau = \sum_j \int \sum_G \hat{G}_{ji}^{(\alpha)} \Psi_j^{(\alpha)} d\tau. \quad (14.29)$$

Якщо  $\alpha$  — неединичне зображення, то

$$\sum_G \hat{G}_{ji}^{(\alpha)} = 0. \quad (14.30)$$

Цей результат впливає зі співвідношення (14.6), якщо в ньому  $\beta$  — одиничне зображення, в якому  $G_{lm}^{(\beta)*} = 1$  (нагадаємо, що в одиничному зображенні всі елементи групи зображаються одиницею).

Із (14.29) і (14.30) випливає, що для неединичного зображення  $\alpha$

$$\int \Psi_i^{(\alpha)} d\tau = 0.$$

Якщо  $\alpha$  — одиничне зображення, то інтеграл (14.27) відмінний від нуля.

Розглянемо тепер інтеграл

$$I = \int \Psi d\tau, \quad (14.31)$$

де  $\Psi$  — довільна функція, що належить до деякого звідного зображення  $D$ . Згідно з (8.13), (8.14) функцію  $\Psi$  можна розви-

нути за незвідними зображеннями групи  $\mathcal{U}$ , тоді

$$I = \int \Psi d\tau = \int \sum_{\alpha, i} \Psi_i^{(\alpha)} d\tau = \sum_{i, \alpha} \Psi_i^{(\alpha)} d\tau. \quad (14.32)$$

Якщо серед функцій  $\Psi_i^{(\alpha)}$  є функція, що перетворюється за одиничним зображенням, то згідно з попереднім інтегралом (14.31) буде відмінним від нуля завдяки цій функції. Отже, інтеграл (14.31) відмінний від нуля, якщо зображення  $D$ , за яким перетворюється функція  $\Psi$ , містить одиничне зображення.

Застосуємо цей висновок, щоб вивести правила відбору для матричних елементів деякого оператора  $\hat{A}$ , тобто, щоб з'ясувати без обчислення інтегралів, які з матричних елементів відмінні від нуля.

Матричний елемент оператора  $\hat{A}$  має вигляд

$$A_{ik} = \int \Psi_i^{(\alpha)*} \hat{A} \Psi_k^{(\beta)} d\tau, \quad (14.33)$$

де  $\alpha, \beta$  — індекси термів, або (мовою теорії груп) індекси незвідних зображень групи симетрії системи;  $i, k$  — індекси хвильових функцій цих термів (індекси базисних функцій зображень  $\alpha, \beta$ ).

Підінтегральна функція  $\Psi = \Psi_i^{(\alpha)*} \hat{A} \Psi_k^{(\beta)}$  перетворюється за деяким, взагалі кажучи звідним, зображенням  $D$ , що є прямим добутком зображень, за якими перетворюються функції  $\Psi_i^{(\alpha)}, \hat{A}, \Psi_k^{(\beta)}$ :

$$D = \alpha \times D^{(A)} \times \beta. \quad (14.34)$$

Згідно зі сформульованим вище висновком матричний елемент  $A_{ik}$  відмінний від нуля, якщо зображення  $D$  містить одиничне зображення або (еквівалентно), якщо прямий добуток зображень  $\alpha \times D^{(A)}$  містить зображення  $\beta$ , оскільки вище встановлено, що прямий добуток зображення самого на себе завжди містить одиничне зображення.

Якщо оператор  $\hat{A}$  є скаляром, тобто інваріантом, який перетворюється за одиничним зображенням, то матричний елемент  $A_{ik}$  відмінний від нуля за умови  $\alpha = \beta$ , що відповідає квантовим переходам між станами однакового типу, які належать до одного і того самого незвідного зображення.

Вектори перетворюються за векторним зображенням  $V$ ; тому для векторного оператора  $\hat{A}$  маємо  $A_{ik} \neq 0$  за умови, що прямий добуток зображень  $\alpha \times V$  містить зображення  $\beta$ .

Для прикладу розглянемо матричний елемент електродипольного моменту  $\vec{p} = e\vec{r}$  молекули  $\text{NH}_3$  (група симетрії  $C_{3V}$ )

$$\bar{p}_{ik} = \int \Psi_i^{(\alpha)*} \hat{p} \Psi_k^{(\beta)} d\tau. \quad (14.35)$$

Оператор  $\hat{p} = \vec{p}$  перетворюється за векторним зображенням  $V$  групи  $C_{3V}$ , а терми  $\alpha, \beta$  можуть бути типу  $A_1, A_2, E$  (див. табл. 10).

Наведемо ще раз таблицю характеристик елементів групи  $C_{3V}$  (див. табл. 10) і, користуючись табл. 11 та формулами (14.12) і (14.28), знайдемо характери прямих добуток зображень  $\alpha \times V$ :

| $C_{3V}$  | $E$ | $2C_3$ | $3\sigma_V$ | $C_{3V}$       | $E$ | $2C_3$ | $3\sigma_V$ |
|-----------|-----|--------|-------------|----------------|-----|--------|-------------|
| $A_1, z$  | 1   | 1      | 1           | $V$            | 3   | 0      | 1           |
| $A_2$     | 1   | 1      | -1          | $A_1 \times V$ | 3   | 0      | 1           |
| $E, x, y$ | 2   | -1     | 0           | $A_2 \times V$ | 3   | 0      | -1          |
|           |     |        |             | $E \times V$   | 6   | 0      | 0           |

Тепер за допомогою (14.9) з'ясуємо, скільки разів у добутках зображень містяться зображення  $A_1, A_2, E$ , тобто добутки зображень розкладемо за незвідними зображеннями групи  $C_{3V}$ :

| $C_{3V}$       | $a^{(A_1)}$ | $a^{(A_2)}$ | $a^{(E)}$ |
|----------------|-------------|-------------|-----------|
| $A_1 \times V$ | 1           | 0           | 1         |
| $A_2 \times V$ | 0           | 1           | 1         |
| $E \times V$   | 1           | 1           | 2         |

Таким чином,  $\bar{p}_{ik} \neq 0$  для таких комбінацій термів: 1)  $\alpha = A_1, \beta = A_1, E$ ; 2)  $\alpha = A_2, \beta = A_2, E$ ; 3)  $\alpha = E, \beta = A_1, A_2, E$ . Ці правила відбору записують у вигляді

$$\begin{aligned} A_1, E &\leftrightarrow A_1, E; \\ A_2 &\leftrightarrow A_2, E. \end{aligned} \quad (14.36)$$

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

$$\vec{p} = e\vec{r} = e(x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}), \quad (14.37)$$

замість (14.35) дістанемо три інтеграли:

$$(x_i)_{ik} = \int \Psi_i^{(\alpha)*} x_i \Psi_k^{(\beta)} d\tau, \quad x_i = x, y, z. \quad (14.38)$$

Координати  $x, y$  перетворюються за незвідним зображенням  $E$  групи  $C_{3V}$  (див. табл. 10), 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  $C_{3V}$ :

| $C_{3V}$       | $E$ | $2C_3$ | $3\sigma_V$ | $C_{3V}$       | $a(A_1)$ | $a(A_2)$ | $a(E)$ |
|----------------|-----|--------|-------------|----------------|----------|----------|--------|
| $A_1 \times E$ | 2   | -1     | 0           | $A_1 \times E$ | 0        | 0        | 1      |
| $A_2 \times E$ | 2   | -1     | 0           | $A_2 \times E$ | 0        | 0        | 1      |
| $E \times E$   | 4   | 1      | 0           | $E \times E$   | 1        | 1        | 1      |

Отже, правила відбору для матричних елементів  $(p_x)_{ik}, (p_y)_{ik}$  мають вигляд

$$E \leftrightarrow A_1, A_2, E. \quad (14.39)$$

Координата  $z$  перетворюється за одиничним зображенням  $A_1$ , тому матричний елемент  $(p_z)_{ik}$  відмінний від нуля при  $\alpha = \beta$ :

$$A_1 \leftrightarrow A_1, A_2 \leftrightarrow A_2, E \leftrightarrow E. \quad (14.40)$$

Об'єднуючи (14.39) та (14.40), дістаємо правила відбору (14.36).

**Зняття виродження під дією збурення.** Теорія груп дає змогу зняти виродження без розв'язування вікового рівняння.

Візьмемо для прикладу квантову систему (наприклад, молекулу) з групою симетрії  $C_{4V}$  і розглянемо її двократно вироджений рівень енергії (терм) типу  $E$ , хвильові функції якого  $\Psi_1^{(E)}, \Psi_2^{(E)}$  здійснюють двовимірне незвідне зображення  $E$  групи  $C_{4V}$ .

Припустимо тепер, що на молекулу діє збурення, симетрія якого відповідає групі  $C_{2V}$ , що є підгрупою групи  $C_{4V}$ . Симетрія групи  $C_{2V}$  нижча від 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 двовимірне звідне зображення  $D$  групи  $C_{2V}$ , характери якого збігаються з характеристиками відповідних елементів групи  $C_{4V}$ . Характери незвідного зображення  $E$  групи  $C_{4V}$  і характери незвідних зображень та зображення  $D$  групи  $C_{2V}$  наведено нижче:

| $C_{4V}$  | $E$ | $C_2$ | $2C_4$ | $2\sigma_V$ | $2\sigma'_V$ |
|-----------|-----|-------|--------|-------------|--------------|
| $E; x, y$ | 2   | -2    | 0      | 0           | 0            |

| $C_{2v}$ | $E$ | $C_2$ | $\sigma_v$ | $\sigma'_v$ |
|----------|-----|-------|------------|-------------|
| $A_1; z$ | 1   | 1     | 1          | 1           |
| $A_2$    | 1   | 1     | -1         | -1          |
| $B_1; x$ | 1   | -1    | 1          | -1          |
| $B_2; y$ | 1   | -1    | -1         | 1           |
| $D$      | 2   | -2    | 0          | 0           |

Розкладаючи звідне зображення  $D$  на незвідні зображення групи  $C_{2v}$ , дістаємо

$$a(A_1) = a(A_2) = 0, a(B_1) = a(B_2) = 1.$$

Таким чином, двовимірне зображення  $D$  є сумою двох одновимірних зображень  $B_1$  і  $B_2$ . Це означає, що двократно вироджений рівень енергії молекули під дією збурення розщеплюється на два підрівні типу  $B_1$  та  $B_2$ .





### Додаток І. Дельта-функція Дірака

Існують фізичні величини (функції), відмінні від нуля у вузькому інтервалі змінної (координати, часу, частоти тощо). Водночас часто можна вважати, що відповідна функція відмінна від нуля лише для одного значення змінної, наприклад для значення  $x = x_0$ . Проте всі фізичні величини розподілені або у просторі, або у часі, або за частотами і т. д. У зв'язку з цим П. Дірак увів у використання спеціальну функцію  $\delta(x - x_0)$ , яка називається *дельта-функцією Дірака* і має такі властивості:

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} \infty, & x = x_0; \\ 0, & x \neq x_0; \end{cases} \quad (I.1)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1; \quad (I.2)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(x) \delta(x - x_0) dx = F(x_0). \quad (I.3)$$

Дельта-функцію Дірака як граничне поняття можна записати у вигляді межі функцій різного вигляду. Розглянемо, наприклад, функцію

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \frac{a}{x^2 + a^2}, \quad (I.4)$$

де  $a$  — деяка стала величина. Графік функції (I.4) зображено на рис. I.1.

Неважко переконатися, що  $f_{\max} = f(0) = \frac{1}{\pi a}$ ,  $f(\pm a) = \frac{1}{2} f_{\max} = \frac{1}{2\pi a}$ . Крім того,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx &= \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x^2 + a^2} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\left(\frac{x}{a}\right)}{\left(\frac{x}{a}\right)^2 + 1} = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{z^2 + 1} = \frac{1}{\pi} [\operatorname{arctg} z]_{-\infty}^{\infty} = 1, \quad z = \frac{x}{a}. \end{aligned} \quad (I.5)$$

Зауважимо, що значення інтеграла (I.5) не залежить від параметра  $a$ .

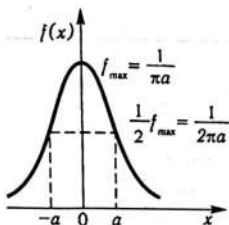


Рис. 1.1. Графік функції (1.4)

Із рис. 1.1 випливає, що при зменшенні параметра  $a$  графік звужується, а  $f_{\max}$  зростає. Якщо  $a \rightarrow 0$ , то

$$\lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{a}{x^2 + a^2} = \begin{cases} \infty, & x = 0; \\ 0, & x \neq 0. \end{cases} \quad (1.6)$$

На підставі (1.5), (1.6) можна записати

$$\lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{a}{x^2 + a^2} = \delta(x-0) = \delta(x) \quad (x_0 = 0). \quad (1.7)$$

Зрозуміло також, що

$$\lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{a}{(x-x_0)^2 + a^2} = \delta(x-x_0). \quad (1.8)$$

Зупинимось тепер на властивості (1.3). Оскільки дельта-функція  $\delta(x-x_0)$  відмінна від нуля лише при  $x = x_0$ , інтеграл (1.3) можна записати як

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \delta(x-x_0) dx = \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} F(x) \delta(x-x_0) dx,$$

де  $\varepsilon$  — як завгодно мала величина. Інтервал  $2\varepsilon$ , що містить точку  $x = x_0$ , малий; в його межах функцію  $F(x)$  можна вважати сталою і такою, що дорівнює  $F(x_0)$ . Тому

$$\begin{aligned} \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} F(x) \delta(x-x_0) dx &= F(x_0) \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} \delta(x-x_0) dx = \\ &= F(x_0) \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-x_0) dx = F(x_0). \end{aligned}$$

Отже,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \delta(x-x_0) dx = F(x_0).$$

Розглянемо ще одне важливе зображення дельта-функції

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dk. \quad (1.9)$$

Безпосереднє інтегрування приводить до невизначеності, тому праву частину (1.9) запишемо у вигляді

$$I(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-N}^N e^{ikx} dk = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N \sin Nx}{\pi Nx} = \lim_{N \rightarrow \infty} \varphi(N, x). \quad (1.10)$$

Графік функції

$$\varphi(N, x) = \frac{N \sin Nx}{\pi Nx} \quad (1.11)$$

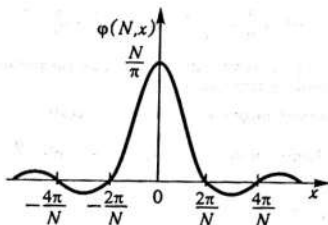


Рис. 1.2. Графік функції (1.11)

зображено на рис. 1.2. З нього випливає, що

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \varphi(N, x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N \sin Nx}{\pi Nx} = \begin{cases} \infty, & x = 0; \\ 0, & x \neq 0. \end{cases} \quad (1.12)$$

Крім того,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(N, x) dx = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin Nx}{Nx} d(Nx) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin t}{t} dt = 1, \quad (1.13)$$

причому інтеграл від  $N$  не залежить.

З (1.12) та (1.13) випливає (1.9). У більш загальному вигляді (1.9) можна записати як

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x_0)} dk. \quad (1.14)$$

Неважко зрозуміти також, що

$$\delta(k - k_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(k-k_0)x} dx. \quad (1.15)$$

Запишемо без доведення ще такі корисні співвідношення, що часто використовуються при розв'язуванні задач:

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\vec{r}} d^3r = \delta(\vec{k} - \vec{k}_0) = \delta(k_x - k_{0x})\delta(k_y - k_{0y})\delta(k_z - k_{0z}); \quad (1.16)$$

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i(\vec{r}-\vec{r}_0)\vec{k}} d^3k = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) = \delta(x - x_0)\delta(y - y_0)\delta(z - z_0); \quad (1.17)$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x). \quad (1.18)$$

## Додаток II. Оператори моменту імпульсу у сферичних координатах

У декартових координатах оператори  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{L}^2$  мають вигляд

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{L}_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right); \hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (\text{II.1})$$

Перехід від декартових координат  $x, y, z$  до сферичних  $r, \theta, \varphi$  здійснюється за допомогою перетворень

$$x = r \sin \theta \cos \varphi; y = r \sin \theta \sin \varphi; z = r \cos \theta. \quad (\text{II.2})$$

Щоб знайти формули переходу від операторів  $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$  до операторів  $\frac{\partial}{\partial r}, \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{\partial}{\partial \varphi}$ , запишемо обернені перетворення координат, які впливають із (II.2):

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}; \theta = \arccos \frac{z}{r}; \varphi = \arctg \frac{y}{x}. \quad (\text{II.3})$$

Для прикладу візьмемо оператор  $\frac{\partial}{\partial x}$ . Можна записати

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{\partial \Psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x}. \quad (\text{II.4})$$

За допомогою (II.2) і (II.3) знаходимо

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{x}{r} = \sin \theta \cos \varphi; \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \arccos \frac{z}{r} = -\frac{\cos \theta \cos \varphi}{r}; \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \arctg \frac{y}{x} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta}. \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

Підставивши (II.5) у (II.4) та пропустивши функцію  $\Psi$ , дістанемо

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (\text{II.6})$$

Таким самим способом знайдемо

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}; \quad (\text{II.7})$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}. \quad (\text{II.8})$$

Після підстановки (II.2) і (II.6)—(II.8) у (II.1) визначиться перетворення до сферичних координат операторів  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ :

$$\hat{L}_x = i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \text{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad (\text{II.9})$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \text{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad (\text{II.10})$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (\text{II.11})$$

Щоб знайти у сферичних координатах оператор  $\hat{L}^2$ , запишемо

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

Після підстановки в це співвідношення операторів (II.9)—(II.11) та нескладних обчислень оператор  $\hat{L}^2$  визначиться у вигляді

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\},$$

або

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (\text{II.12})$$

Користуючись (I.6)—(I.8), можна показати, що

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\hbar^2} \hat{L}^2 \right\}. \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

Із (II.13) випливає, що

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) = \hat{T}_r + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + U(\vec{r}).$$

### Д о д а т о к III. Власні значення і функції оператора $\hat{L}^2$

Рівняння на власні значення та функції оператора квадрата орбітального моменту імпульсу має вигляд

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} Y = L^2 Y. \quad (\text{III.1})$$

Поділивши (III.1) на  $\hbar^2$  і ввівши позначення  $\lambda = L^2/\hbar^2$ , дістанемо рівняння на власні значення та функції оператора Лежандра  $\hat{\Lambda} = \hat{L}^2/\hbar^2$ :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0. \quad (\text{III.2})$$

Функції  $Y = Y(\theta, \varphi)$  називаються *кульовими*.

Оператори  $\hat{L}^2$  і  $\hat{L}_z$  комутують; тому функція  $Y(\theta, \varphi)$  має бути також власною функцією оператора  $\hat{L}_z$ , який має власні функції  $U_m(\varphi) = \frac{1}{2\pi} e^{im\varphi}$ , у зв'язку з чим кульові функції  $Y(\theta, \varphi)$  будемо шукати у вигляді

$$Y(\theta, \varphi) = \Phi(\theta) e^{im\varphi}, \quad m \in Z. \quad (\text{III.3})$$

Після підстановки (III.3) у (III.2) матимемо рівняння

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Phi + \lambda \Phi = 0. \quad (\text{III.4})$$

Введемо нову змінну  $\xi = \cos \theta$ . Врахувавши, що

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \theta} = \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial \theta} = \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} (-\sin \theta) = -\sqrt{1-\xi^2} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi},$$

замість рівняння (III.4) запишемо рівняння

$$(1-\xi^2)\frac{\partial^2\Phi}{\partial\xi^2}-2\xi\frac{\partial\Phi}{\partial\xi}-\frac{m^2}{1-\xi^2}\Phi+\lambda\Phi=0. \quad (\text{III.5})$$

Оскільки  $-1 \leq \xi \leq 1$ , знайдемо спочатку асимптотичний розв'язок рівняння (III.5) при  $\xi \rightarrow \pm 1$ . У цьому разі доданком  $\lambda\Phi$  можна знехтувати:

$$(1-\xi^2)\frac{\partial^2\Phi_a}{\partial\xi^2}-2\xi\frac{\partial\Phi_a}{\partial\xi}-\frac{m^2}{1-\xi^2}\Phi_a=0. \quad (\text{III.6})$$

Розв'язок цього рівняння будемо шукати у вигляді

$$\Phi_a = (1-\xi^2)^\gamma. \quad (\text{III.7})$$

Підставивши (III.7) у (III.6) і врахувавши, що  $1-\xi^2 \rightarrow 0$ , знайдемо рівняння

$$\gamma(\gamma-1)+\gamma-\frac{m^2}{4}=0,$$

з якого випливає, що  $\gamma = \pm \frac{m}{2}$ . При  $\gamma < 0$   $\Phi_a \rightarrow \infty$ ; тому мають виконуватися умови  $\gamma = \pm \frac{m}{2} > 0$ , тобто  $\gamma = \frac{1}{2}|m|$ , і розв'язок (III.7) набирає вигляду

$$\Phi_a = (1-\xi^2)^{\frac{1}{2}|m|}. \quad (\text{III.8})$$

На підставі (III.8) точний розв'язок рівняння (III.5) запишемо як

$$\Phi(\xi) = (1-\xi^2)^{\frac{1}{2}|m|} f(\xi). \quad (\text{III.9})$$

Після підстановки (III.9) у (III.5) дістанемо таке рівняння для функцій  $f(\xi)$ :

$$(1-\xi^2)\frac{\partial^2 f}{\partial\xi^2}-2(|m|+1)\xi\frac{\partial f}{\partial\xi}+(\lambda-|m|-m^2)f=0. \quad (\text{III.10})$$

Функцію  $f(\xi)$  будемо шукати у вигляді степеневого ряду

$$f(\xi) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \xi^i. \quad (\text{III.11})$$

Якщо ряд (III.11) підставити у (III.10) та прирівняти до нуля коефіцієнт біля  $\xi^k$ , то знайдемо рекурентну формулу для визначення коефіцієнтів  $a_i$ :

$$a_{k+2} = \frac{k(k-1)+2(|m|+1)k-\lambda+|m|+m^2}{(k+2)(k+1)} a_k. \quad (\text{III.12})$$

З умови скінченності функції  $\Phi(\xi)$  випливає, що ряд (III.11) має бути поліномом степеня  $n(n=0, 1, 2, \dots)$ ; тоді  $a_n \neq 0$ , але

$$a_{n+2} = \frac{n(n-1)+2(|m|+1)n-\lambda+|m|+m^2}{(n+2)(n+1)} a_n = 0. \quad (\text{III.13})$$

Із (III.13) знайдемо

$$\lambda = (n + |m|)(n + |m| + 1).$$

Введемо позначення

$$l = n + |m|, \quad (\text{III.14})$$

тоді  $\lambda = l(l+1)$ . Оскільки  $n$  та  $|m|$  можуть набувати значень  $0, 1, 2, \dots$ , то й  $l = 0, 1, 2, \dots$ . Враховуючи, що  $\lambda = L^2/\hbar^2$ , знаходимо власні значення оператора  $\hat{L}^2$ :

$$L^2 = l(l+1)\hbar, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{III.15})$$

Число  $l$  називається *орбітальним квантовим числом*.

Із (III.14) випливає, що при заданому  $l$  маємо  $|m|_{\min} = 0, |m|_{\max} = l$ ; отже, магнітне квантове число  $m$  може набувати значень  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ , тобто  $m = l, l-1, l-2, \dots, -l$ , — всього  $2l+1$  значень.

При заданих  $l, m$  число  $n = l - |m|$  може бути парним або непарним. Тому згідно з (III.11) при парному  $n$

$$f_n(\xi) = a_0 + a_2\xi^2 + a_4\xi^4 + \dots + a_n\xi^n, \quad (\text{III.16a})$$

а при непарному  $n$

$$f_n(\xi) = a_1\xi + a_3\xi^3 + \dots + a_n\xi^n. \quad (\text{III.16b})$$

За допомогою рекурентної формули (III.13) при заданих  $l, m$ , а отже, при заданому  $n = l - |m|$  можна визначити всі коефіцієнти  $a_i$  в (III.16) через  $a_0$  при парному  $n$  або через  $a_1$  при непарному  $n$ , тобто знайти поліном  $f_n(\xi) = f_{l|m|}(\cos\theta)$ . Підставивши його в (III.9), дістанемо функцію  $\Phi(\xi)$  у вигляді полінома, що позначається як

$$\Phi(\xi) = P_l^{|m|}(\cos\theta),$$

а потім — кульову функцію (III.3), яку записують у вигляді

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = A_l^{|m|} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}. \quad (\text{III.17})$$

Невизначеність коефіцієнта  $a_0$  (або  $a_1$ ) усувається умовою нормування кульових функцій:

$$\int |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1, \quad (\text{III.18})$$

де  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ .

Поліноми  $P_l^{|m|}(\cos\theta)$  називаються *приєднаними поліномами Лежандра*. При заданих  $l, m$  їх можна знаходити без обчислення коефіцієнтів  $a_i$  за допомогою формул

$$P_l^{|m|}(\cos\theta) = (1 - \cos^2\theta)^{\frac{1}{2}|m|} \frac{d^{|m|}}{d(\cos\theta)^{|m|}} P_l(\cos\theta); \quad (\text{III.19})$$

$$P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d(\cos\theta)^l} (\cos^2\theta - 1)^l. \quad (\text{III.20})$$

Поліноми  $P_l(\cos\theta)$  називаються *поліномами Лежандра*.

Нормувальний множник  $A_l^{|m|}$  у (III.17) має вигляд

$$A_l^{|m|} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{4\pi(l+|m|)!}}. \quad (\text{III.21})$$

#### Додаток IV. Оператор $\nabla$ у сферичних координатах

*Градієнтом скалярного поля  $\Psi(\vec{r})$  називається вектор  $\text{grad}\Psi = \nabla\Psi$ , напрям якого збігається з напрямом найшвидшого зростання функції  $\Psi(\vec{r})$ , а модуль дорівнює похідній функції  $\Psi(\vec{r})$  по цьому напрямку.*

У декартовій системі координат швидкість зростання функції  $\Psi(\vec{r})$  уздовж осі  $x$  дорівнює  $\vec{i}\partial\Psi/\partial x$ , уздовж осі  $y$  —  $\vec{j}\partial\Psi/\partial y$ , уздовж осі  $z$  —  $\vec{k}\partial\Psi/\partial z$ . Тому градієнт поля  $\Psi(\vec{r})$  визначається як

$$\text{grad}\Psi(\vec{r}) = \nabla\Psi(\vec{r}) = \vec{i}\frac{\partial\Psi}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial\Psi}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial\Psi}{\partial z}, \quad (\text{IV.1})$$

тобто оператор градієнта (оператор «набла») в декартових координатах має вигляд

$$\nabla = \vec{i}\frac{\partial}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial}{\partial z}. \quad (\text{IV.2})$$

Знайдемо тепер оператор  $\nabla$  у сферичній системі координат. На рис. IV.1 показано осі  $x, y, z$  декартової системи координат з ортами  $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  та осі  $\xi_r, \xi_\theta, \xi_\varphi$  ортогональної сферичної системи з ортами  $\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\varphi$ . Вектор  $\vec{e}_r$ , спрямований вздовж радіуса-вектора  $\vec{r}$ , вектор  $\vec{e}_\theta$  — по дотичній до кола великого радіуса, а вектор  $\vec{e}_\varphi$  — по дотичній до кола малого радіуса, що проходять через точку, в якій зображено осі  $\xi_r, \xi_\theta, \xi_\varphi$ .

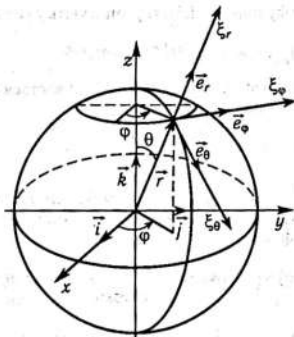


Рис. IV.1. Сферична система координат



За аналогією з (IV.1)  $\text{grad } \Psi$  в координатній системі з осями  $\xi_r, \xi_\theta, \xi_\varphi$  повинен мати вигляд

$$\text{grad } \Psi = \bar{e}_r \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_r} + \bar{e}_\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_\theta} + \bar{e}_\varphi \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_\varphi}. \quad (\text{IV.3})$$

Однак із рис. IV.1 випливає, що  $d\xi_\theta = r d\theta$ ,  $d\xi_\varphi = r \sin \theta d\varphi$ ,  $d\xi_r = dr$ ; тому

$$\text{grad } \Psi = \bar{e}_r \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \bar{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + \bar{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi}. \quad (\text{IV.4})$$

Таким чином, оператор  $\text{grad} = \nabla$  у сферичних координатах має вигляд

$$\nabla = \bar{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \bar{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \bar{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (\text{IV.5})$$

## Додаток V. Оператори Паулі

Співвідношення комутації для операторів спіну мають вигляд

$$\begin{aligned} \hat{L}_{xx} \hat{L}_{yy} - \hat{L}_{yy} \hat{L}_{xx} &= i\hbar \hat{L}_{zz}; \\ \hat{L}_{yy} \hat{L}_{zz} - \hat{L}_{zz} \hat{L}_{yy} &= i\hbar \hat{L}_{xx}; \\ \hat{L}_{zz} \hat{L}_{xx} - \hat{L}_{xx} \hat{L}_{zz} &= i\hbar \hat{L}_{yy}. \end{aligned} \quad (\text{V.1})$$

Ввівши оператори Паулі  $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$  як

$$\hat{L}_{xx} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_x, \hat{L}_{yy} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_y, \hat{L}_{zz} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z, \quad (\text{V.2})$$

на підставі (V.1) дістанемо

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x &= 2i\hat{\sigma}_z; \\ \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y &= 2i\hat{\sigma}_x; \\ \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z &= 2i\hat{\sigma}_y. \end{aligned} \quad (\text{V.3})$$

Оператори  $\hat{L}_{xi}$  ( $i = x, y, z$ ), а отже, й оператори Паулі  $\hat{\sigma}_i$  повинні мати вигляд  $2 \times 2$ -матриць. Оскільки  $L_{zz} = \pm \frac{\hbar}{2}$ , власні значення матриці  $\hat{L}_{zz}$ , тобто діагональні елементи, мають дорівнювати  $\pm \frac{\hbar}{2}$ , а інші елементи — нулю:

$$\hat{L}_{zz} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{V.4})$$

Неважко переконатися, що

$$\hat{\sigma}_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (\text{V.5})$$

тому на підставі рівноправності всіх трьох координатних осей можна записати також

$$\hat{\sigma}_x^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_y^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{V.6})$$

Оператори  $\hat{\sigma}_y^2$  і  $\hat{\sigma}_z$  комутують, тому  $\hat{\sigma}_y^2 \hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y^2 = 0$ . Останнє співвідношення перепишемо у вигляді

$$\hat{\sigma}_y^2 \hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y^2 = 0,$$

або

$$\hat{\sigma}_y (\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y) + (\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y) \hat{\sigma}_y = 0.$$

За допомогою другого співвідношення з (V.3) дістанемо

$$2i(\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y) = 0.$$

Отже,

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = -\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x. \quad (\text{V.7})$$

Співвідношення (V.7) можна доповнити ще двома аналогічними співвідношеннями

$$\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = -\hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y; \quad (\text{V.8})$$

$$\hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = -\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z. \quad (\text{V.9})$$

Записавши оператор  $\hat{\sigma}_x$  у загальному вигляді як

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} b_1 & b_2 \\ b_3 & b_4 \end{pmatrix} \quad (\text{V.10})$$

і підставивши (V.4) та (V.10) у (V.9), матимемо

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 & b_2 \\ b_3 & b_4 \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} b_1 & b_2 \\ b_3 & b_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Перемноживши матриці, знайдемо

$$\begin{pmatrix} b_1 & b_2 \\ -b_3 & -b_4 \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} b_1 & -b_2 \\ b_3 & -b_4 \end{pmatrix},$$

тобто  $b_1 = -b_1 = 0$ ,  $b_4 = -b_4 = 0$ . Таким чином, оператор  $\hat{\sigma}_x$  набирає вигляду

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & b_2 \\ b_3 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{V.11})$$

Оскільки оператор  $\hat{\sigma}_x$  ермітовий,  $b_3 = b_2^*$ .

Ураховуючи (V.6), можна записати

$$\hat{\sigma}_x^2 = \begin{pmatrix} 0 & b_2 \\ b_3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & b_2 \\ b_3 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_2 b_3 & 0 \\ 0 & b_2 b_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

тому  $b_2 b_3 = |b_2|^2 = 1$ . Звідси випливає, що  $b_2 = e^{i\alpha}$ ,  $b_3 = e^{-i\alpha}$  (або  $b_2 = e^{-i\alpha}$ ,  $b_3 = e^{i\alpha}$ ). Тут  $\alpha$  — довільний фазовий множник, якого можна прирівня-

ти до нуля; тоді  $b_1 = b_2 = 1$  і

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{V.12})$$

Щоб з'ясувати вигляд оператора  $\hat{\sigma}_y$ , скористаємося (V.3) і (V.7):

$$\sigma_y \sigma_x = -i \sigma_z.$$

Записавши  $\hat{\sigma}_y$  у вигляді

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} C_1 & C_2 \\ C_3 & C_4 \end{pmatrix},$$

дістанемо

$$\begin{pmatrix} C_1 & C_2 \\ C_3 & C_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = -i \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

або

$$\begin{pmatrix} C_2 & C_1 \\ C_4 & C_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}.$$

Таким чином,  $C_1 = C_4 = 0$ ,  $C_2 = -i$ ,  $C_3 = i$ , а оператор  $\hat{\sigma}_y$  набирає вигляду

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{V.13})$$

Підсумовуючи результати розрахунків, запишемо

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{V.14})$$

## Додаток VI. Обчислення деяких ґраткових сум

Розглянемо суму

$$S(k) = \frac{1}{N} \sum_{n=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} e^{ikan} \quad (\text{VI.1})$$

для одновимірного кристала, що має вигляд ланцюга  $N$  атомів з відстанню  $a$  між ними.

При  $k = g = \frac{2\pi}{a} m = 0, \pm \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{4\pi}{a}, \dots$  дістанемо

$$S(g) = \frac{1}{N} \sum_{n=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} e^{igan} = \frac{1}{N} \sum_{n=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} e^{i2\pi mn} = \frac{1}{N} \sum_{n=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} 1 = 1. \quad (\text{VI.2})$$

Якщо  $k \neq g$ , то суму по  $n$  у (VI.1) будемо розглядати як суму  $N$  членів геометричної прогресії із знаменником

$$q = e^{ika}$$

та першим членом

$$a_1 = e^{-ika \frac{N}{2}}$$

За допомогою формули для визначення суми членів геометричної прогресії знаходимо

$$S(k) = \frac{1}{N} \frac{a_1(q^N - 1)}{q - 1} = \frac{1}{N} \frac{e^{-ika \frac{N}{2}} (e^{ikaN} - 1)}{e^{ika} - 1} = \frac{1}{N} \frac{e^{ika \frac{N}{2}} - e^{-ika \frac{N}{2}}}{e^{ika} - 1}. \quad (\text{VI.3})$$

Чисельник перепишемо у вигляді

$$e^{ika \frac{N}{2}} - e^{-ika \frac{N}{2}} = 2i \sin\left(ka \frac{N}{2}\right),$$

а знаменник перетворимо, розвиваючи експоненту в ряд Тейлора

$$e^{ika} - 1 = 1 + ika - 1 = ika$$

на підставі малості добутку  $ka$ :

$$ka = \frac{2\pi}{\lambda} a = 10^7 \text{ м}^{-1} \cdot 10^{-10} \text{ м} = 10^{-3} \ll 1.$$

Таким чином,

$$S(k) = \frac{1}{N} \frac{2i \sin\left(ka \frac{N}{2}\right)}{ika} = \frac{\sin\left(ka \frac{N}{2}\right)}{ka \frac{N}{2}}. \quad (\text{VI.4})$$

Функція (VI.4) є функцією типу  $\frac{\sin \alpha}{\alpha}$ . Її графік зображено на рис. VI.1, з якого випливає, що

$$\lim_{N \rightarrow \infty} S(k) = \begin{cases} 1, & k = 0; \\ 0, & k \neq 0. \end{cases}$$

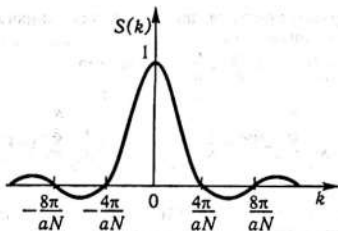


Рис. VI.1. Графік функції  $S(k)$

Значення  $k=0$  є окремим випадком значення  $k=g=\frac{2\pi}{a}m$ , тому остаточно можна записати

$$S(k) = \frac{1}{N} \sum_{n=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} e^{ikan} = \delta_{k,g} = \begin{cases} 1, & k=g; \\ 0, & k \neq g. \end{cases} \quad (\text{VI.5})$$

Для тривимірної ґратки сума типу (VI.1) має вигляд

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k}\vec{n}} = \delta_{\vec{k},\vec{g}} = \begin{cases} 1, & \vec{k}=\vec{g}; \\ 0, & \vec{k} \neq \vec{g}. \end{cases}$$

Тут  $\vec{n}$  і  $\vec{g}$  – вектори прямої та оберненої ґраток.

### Додаток VII. Наближення сильно зв'язаного електрона

Візьмемо одновимірний кристал у вигляді лінійного ланцюга  $N$  атомів з міжатомною відстанню  $a$ .

У нульовому наближенні атоми вважаються незваженими. Хвильову функцію електрона атома з ядром у точці  $x=0$  позначимо як  $\Psi_{\alpha}(x)$ . Індекс  $\alpha$  визначає квантовий стан електрона в ізольованому атомі, тобто  $\alpha = n, l, m$ .

Електрон може знаходитися на різних відстанях від ядра; тому його можна вважати належним до іншого атома, наприклад до атома з ядром у точці  $x=an$  ( $-\frac{N}{2} \leq n \leq \frac{N}{2}$ ). У цьому разі відстань від електрона до ядра дорівнює  $x-an$ , а хвильова функція має вигляд  $\Psi_{\alpha}(x-an)$ . Рівняння Шредингера запишеться як

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + V_a(x-an) \right] \Psi_{\alpha}(x-an) = E_{\alpha}^{(0)} \Psi_{\alpha}(x-an); \quad (\text{VII.1})$$

Його розв'язки вважаються відомими, а хвильові функції  $\Psi_{\alpha}(x-an)$  — нормованими на одиницю:

$$\int |\Psi_{\alpha}(x-an)|^2 dx = 1. \quad (\text{VII.2})$$

Оскільки електрон може належати різним атомам кристала, його повну хвильову функцію нульового наближення слід записати у вигляді лінійної комбінації:

$$\Psi_{\alpha}^{(0)}(x) = \sum_m C_m \Psi_{\alpha}(x-am) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ikam} \Psi_{\alpha}(x-am). \quad (\text{VII.3})$$

Вибір коефіцієнтів  $C_m$  у вигляді  $C_m = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikam}$  обумовлений трансляційною умовою

$$\Psi_{\alpha}^{(0)}(x+an) = e^{ikan} \Psi_{\alpha}^{(0)}(x).$$

Справді,

$$\begin{aligned}\Psi_{\alpha}^{(0)}(x+an) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ikam} \Psi_{\alpha}(x-am+an) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikan} \sum_m e^{ika(m-n)} \Psi_{\alpha}(x-a(n-m)) = \\ &= e^{ikan} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ikal} \Psi_{\alpha}(x-al) = e^{ikan} \Psi_{\alpha}^{(0)}(x).\end{aligned}$$

Тут ураховано, що різниця  $m-n=l$  може набувати тих самих значень, що й  $m$ .

Нехтуючи перекриттям хвильових функцій  $\Psi_{\alpha}(x-an)$ , будемо вважати, що хвильові функції  $\Psi_{\alpha}^{(0)}(x)$  нормовано на одиницю:

$$I = \int |\Psi_{\alpha}^{(0)}(x)|^2 dx = \frac{1}{N} \sum_{m, m'} e^{ik(m'-m)} \int \Psi_{\alpha}^*(x-am) \Psi_{\alpha}(x-am') dx.$$

При  $m'=m$  маємо

$$I = \frac{1}{N} \sum_m \int |\Psi_{\alpha}(x-am)|^2 dx = \frac{1}{N} \sum_{m=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} 1 = 1.$$

При врахуванні взаємодії атомів і самоузгодженого поля потенціальну енергію електрона у кристалі запишемо у вигляді

$$W(x) = \sum_l V(x-al);$$

тоді для гамільтоніана електрона кристала матимемо вираз

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_l V(x-al). \quad (\text{VII.4})$$

Енергію електрона обчислимо як середнє значення:

$$\begin{aligned}E_{\alpha} &= \int \Psi_{\alpha}^{(0)*}(x) \hat{H} \Psi_{\alpha}^{(0)}(x) dx = \int \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{-ikam} \Psi_{\alpha}^*(x-am) \times \\ &\times \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_l V(x-al) \right] \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m'} e^{ikam'} \Psi_{\alpha}(x-am') dx = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{m, m'} e^{ika(m'-m)} \times\end{aligned}$$

$$\times \int \Psi_{\alpha}^*(x-am) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_l V(x-al) \right] \Psi_{\alpha}(x-am') dx. \quad (\text{VII.5})$$

Подвійну суму по  $m$  і  $m'$  можна звести до одинарної. З цією метою введемо такі позначення:

$$m' - m = n; \quad x - am = x'; \quad x = x' + am; \quad dx = dx'; \quad x - am' = x' + am - am' = \\ = x' - an, \quad x - al = x' + am - al = x' - a(l - m) = x' - an', \quad n' = l - m.$$

Різниця  $m' - m = n$  може набувати тих самих значень, що й  $m'$ ; тому

$$\sum_{m, m'} = \sum_{m, n}.$$

Також різниця  $l - m = n'$  та  $l$  можуть пробігати однакові значення; отже,

$$\sum_l V(x - al) = \sum_{n'} V(x' - an').$$

Після вказаних перетворень замість (VII.5) дістанемо

$$E_\alpha = \frac{1}{N} \sum_{m, n} e^{ikan} \int \Psi_\alpha^*(x') \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx'^2} + \sum_{n'} V(x' - an') \right] \Psi_\alpha(x' - an) dx. \quad (\text{VII.6})$$

Тут вираз під знаком суми від  $m$  не залежить; тому підсумовування по  $m$  зводиться до множення на  $N$ , тобто

$$E_\alpha = \sum_n e^{ikan} \int \Psi_\alpha^*(x') \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx'^2} + \sum_{n'} V(x' - an') \right] \Psi_\alpha(x' - an) dx. \quad (\text{VII.7})$$

Щоб вираз (VII.7) звести до зручного для аналізу вигляду, виконаємо низку перетворень.

Спочатку в сумі по  $n'$  виділимо доданок з  $n' = n$ , тобто запишемо

$$\sum_{n'} V(x' - an') = V(x' - an) + \sum_{n' \neq n} V(x' - an');$$

тоді (VII.7) можна переписати у вигляді

$$E_\alpha = \sum_n e^{ikan} \int \Psi_\alpha^*(x') \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx'^2} + V(x' - an) \right] \Psi_\alpha(x' - an) dx + \\ + \sum_n e^{ikan} \int \Psi_\alpha^*(x') \sum_{n' \neq n} V(x' - an') \Psi_\alpha(x' - an) dx. \quad (\text{VII.8})$$

У першому доданку (VII.8) функцію  $V(x' - an)$  замінимо на  $V_a(x' - an)$ , тобто знехтуємо в ній самоузгодженість внутрікристалного поля. На якісний зміст результатів це не впливає, але дає змогу скористатися рівнянням (VII.1):

$$\sum_n e^{ikan} \int \Psi_\alpha^*(x') \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx'^2} + V_a(x' - an) \right] \Psi_\alpha(x' - an) dx = \\ = \sum_n e^{ikan} E_a^{(0)} \int \Psi_\alpha^*(x') \Psi_\alpha(x' - an) dx' = E_a^{(0)}. \quad (\text{VII.9})$$

оскільки останній інтеграл внаслідок ортонормованості функцій  $\Psi_\alpha(x)$  відмінний від нуля і дорівнює одиниці лише при  $n = 0$ .

У другому доданку (VII.8) виділимо член з  $n=0$ :

$$\begin{aligned} & \sum_n e^{ikan} \int \Psi_\alpha^*(x') \sum_{n' \neq n} V(x' - an') \Psi_\alpha(x' - an) dx' = \\ & = \int \Psi_\alpha^*(x') \sum_{n' \neq 0} V(x' - an') \Psi_\alpha(x') dx' + \\ & + \sum_{n \neq 0} e^{ikan} \int \Psi_\alpha^*(x') \sum_{n' \neq n} V(x' - an') \Psi_\alpha(x' - an) dx' = \\ & = C_\alpha + \sum_{n \neq 0} e^{ikan} A_\alpha(n). \end{aligned} \quad (\text{VII.10})$$

Інтеграл

$$C_\alpha = \int \Psi_\alpha^*(x') \sum_{n' \neq 0} V(x' - an') \Psi_\alpha(x') dx' \quad (\text{VII.11})$$

є усередненим значенням потенціальної енергії електрона атома з номером  $n=0$  у полі всіх інших ядер з урахуванням самоузгодженості поля, тому  $C < 0$ .

Інший інтеграл

$$A_\alpha(n) = \int \Psi_\alpha^*(x') \sum_{n' \neq n} V(x' - an') \Psi_\alpha(x' - an) dx' \quad (\text{VII.12})$$

має зміст інтеграла обмінної взаємодії електронів атомів з номерами 0 та  $n$ . Ці атоми можуть обмінюватися електронами, внаслідок чого електрони не локалізовані біля «своїх» ядер, а можуть мігрувати від ядра до ядра по всьому кристалу. Однак слід зауважити, що інтеграл  $A_\alpha(n)$  відмінний від нуля практично лише для сусідніх атомів (при  $n = \pm 1$ ) внаслідок експоненціальної залежності функцій  $\Psi_\alpha(x)$  від  $x$ .

Ураховуючи (VII.8)—(VII.12), а також зауваження, енергію електрона кристала можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} E_\alpha(k) &= E_\alpha^{(0)} - |C_\alpha| + \sum_{n \neq 0} e^{ikan} A_\alpha(n) = E_\alpha^{(0)} - \\ & - |C_\alpha| + e^{ika} A_\alpha(1) + e^{-ika} A_\alpha(-1) = E_\alpha^{(0)} - |C_\alpha| + \\ & + A_\alpha(e^{ika} + e^{-ika}) = E_\alpha^{(0)} - |C_\alpha| + 2A_\alpha \cos ka, \end{aligned} \quad (\text{VII.13})$$

оскільки  $A_\alpha(1) = A_\alpha(-1) = A_\alpha$ .

Таким чином, атомний рівень енергії  $E_\alpha^{(0)}$  у кристалі зміщується вниз на  $|C_\alpha|$  і розщеплюється в зону завширшки

$$\Delta E_\alpha = E_{\alpha \max} - E_{\alpha \min} = (E_\alpha^{(0)} - |C_\alpha| + 2A_\alpha) - (E_\alpha^{(0)} - |C_\alpha| - 2A_\alpha) = 4A_\alpha. \quad (\text{VII.14})$$



## Додаток VIII. Основні формули векторного аналізу

У зв'язку з використанням у квантовій механіці елементів векторного аналізу наведемо деякі його поняття і формули. Найважливішими є поняття градієнта скалярної функції, а також дивергенції та ротора векторної функції. Пояснимо коротко ці поняття.

*Градієнтом скалярної функції*  $\varphi(x, y, z)$ , що позначається як  $\text{grad } \varphi$ , називається вектор, спрямований у заданій точці вздовж напрямку найшвидшого зростання функції  $\varphi(x, y, z)$ , який чисельно дорівнює просторовій швидкості її зростання у цьому самому напрямі.

У декартовій (ортогональній) системі координат з ортами  $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  градієнт обчислюється за формулою

$$\text{grad } \varphi = \vec{i} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \quad (\text{VIII.1})$$

Використовуючи диференціальний оператор Гамільтона

$$\nabla = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z}, \quad (\text{VIII.2})$$

який читається «набла», можна записати

$$\text{grad } \varphi = \nabla \varphi. \quad (\text{VIII.3})$$

У сферичній системі координат оператор  $\nabla$  має вигляд, наведений в дод. IV. Зауважимо, що оператор  $\nabla$  можна записати також у вигляді похідної по радіусу-вектору  $\vec{r}$ , тобто

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r}; \quad (\text{VIII.4})$$

тоді

$$\text{grad } \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial r}. \quad (\text{VIII.5})$$

*Дивергенцією* («розходженням») вектора  $\vec{A}(x, y, z)$ , що позначається як  $\text{div } \vec{A}$ , називається потік вектора  $\vec{A}$  крізь замкнену поверхню  $S$ , яка оточує одиничний об'єм у заданій точці:

$$\text{div } \vec{A} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \oint_S \vec{A}_n dS. \quad (\text{VIII.6})$$

У декартовій системі координат

$$\text{div } \vec{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}. \quad (\text{VIII.7})$$

За допомогою оператора «набла»  $\text{div } \vec{A}$  записується як скалярний добуток:

$$\text{div } \vec{A} = \nabla \vec{A}. \quad (\text{VIII.8})$$

*Ротор* («вихор») вектора  $\vec{A}(x, y, z)$  позначається як  $\text{rot } \vec{A}$ . Він є вектором, проекція якого на нормаль до малої площадки  $\Delta S$  у заданій точці визначається співвідношеннями

$$\text{rot}_n \vec{A} = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta S} \oint_L \vec{A}_T dl, \quad (\text{VIII.9})$$

де  $L$  — контур, що обмежує площадку  $\Delta S$ . Іншими словами,  $\text{rot}_n \vec{A}$  дорівнює циркуляції вектора  $\vec{A}$  вздовж контура, який обмежує площадку одиничної площі. Напрямок вектора  $\text{rot} \vec{A}$  збігається з напрямком нормалі  $\vec{n}$  до площадки  $\Delta S$ , якщо вона орієнтована так, що проекція  $\text{rot}_n \vec{A}$  має максимальне значення.

У декартовій системі координат

$$\text{rot} \vec{A} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} =$$

$$= \left( \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \vec{i} + \left( \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \vec{j} + \left( \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \vec{k}. \quad (\text{VIII.10})$$

Користуючись оператором  $\nabla$ , можна записати

$$\text{rot} \vec{A} = [\nabla \vec{A}], \quad (\text{VIII.11})$$

де  $[\nabla \vec{A}]$  — векторний добуток векторів  $\nabla$  і  $\vec{A}$ .

У деяких випадках, зокрема, якщо функції  $\varphi$  та  $\vec{A}$  задано як функції радіуса-вектора, оператор  $\nabla$  зручно використовувати у вигляді (VIII.4); тоді

$$\text{grad} \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial \vec{r}}; \quad \text{div} \vec{A} = \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{A}; \quad \text{rot} \vec{A} = \left[ \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{A} \right] \quad (\text{VIII.12})$$

Неважко побачити, що формули (VIII.12) еквівалентні формулам (VIII.5), (VIII.7), (VIII.10).

Наведемо без доведення найважливіші формули векторного аналізу:

$$\text{grad}(\varphi \Psi) = \nabla(\varphi \Psi) = \varphi \nabla \Psi + \Psi \nabla \varphi = \varphi \text{grad} \Psi + \Psi \text{grad} \varphi; \quad (\text{VIII.13})$$

$$\text{div}(\varphi \vec{A}) = \nabla(\varphi \vec{A}) = \varphi \nabla \vec{A} + \vec{A} \nabla \varphi = \varphi \text{div} \vec{A} + \vec{A} \text{grad} \varphi; \quad (\text{VIII.14})$$

$$\text{rot}(\varphi \vec{A}) = [\nabla(\varphi \vec{A})] = \varphi [\nabla \vec{A}] + [\nabla \varphi \vec{A}] = \varphi \text{rot} \vec{A} + [\text{grad} \varphi \vec{A}]; \quad (\text{VIII.15})$$

$$\text{div}[\vec{A} \vec{B}] = \nabla[\vec{A} \vec{B}] = \vec{B}[\nabla \vec{A}] - \vec{A}[\nabla \vec{B}] = \vec{B} \text{rot} \vec{A} - \vec{A} \text{rot} \vec{B}; \quad (\text{VIII.16})$$

$$\text{rot}[\vec{A} \vec{B}] = (\vec{B} \nabla) \vec{A} - (\vec{A} \nabla) \vec{B} + \vec{A} \text{div} \vec{B} - \vec{B} \text{div} \vec{A}; \quad (\text{VIII.17})$$

$$\text{div grad} \varphi = \nabla \nabla \varphi = \nabla^2 \varphi = \Delta \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}; \quad (\text{VIII.18})$$

$$\text{rot grad} \varphi = 0; \quad (\text{VIII.19})$$

$$\text{div rot} \vec{A} = 0; \quad (\text{VIII.20})$$

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{A} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{A} - \Delta \vec{A} \quad (\text{VIII.21})$$

До формул (VIII.13) — (VIII.21) слід додати ще два інтегральних співвідношення:  
теорему Гаусса

$$\oint_S A_n dS = \int_V \operatorname{div} \vec{A} dV; \quad (\text{VIII.22})$$

теорему Стокса

$$\oint_L A_t dl = \int_S \operatorname{rot}_n \vec{A} dS. \quad (\text{VIII.23})$$

## Список використаної та рекомендованої літератури

---

1. Дирак П. А. М. Принципы квантовой механики. — М.: Наука, 1979.
2. Шифф Л. Квантовая механика. — М.: Наука, 1979.
3. Давыдов А. С. Квантовая механика. — М.: Наука, 1973.
4. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. — М.: Наука, 1989.
6. Вакарчук І. О. Квантова механіка. — Л.: Львів. держ. ун-т ім. І. Франка, 1998.
7. Глауберман А. Ю. Квантова механіка. — Л.: Львів. держ. ун-т ім. І. Франка, 1962.
8. Юхновський І. Р. Квантова механіка. — К.: Либідь, 1995.
9. Левич В. Г., Вдовин Ю. А., Мямлин В. А. Курс теоретической физики: В 2 т. — М.: Наука, 1971. — Т. 2.
10. Шпольский Э. В. Атомная физика: В 2 т. — М.: Наука, 1974. — Т. 1—2.
11. Савельев И. В. Основы теоретической физики. Квантовая механика: В 2 т. — М.: Наука, 1977. — Т. 2.
12. Соколов А. А., Лоскутов Ю. М., Тернов И. М. Квантовая механика. — М.: Учпедгиз, 1962.
13. Федорченко А. М. Теоретична фізика: В 2 т. — К.: Вища шк., 1993. — Т. 2.
14. Мултановский В. В., Василевский А. С. Квантовая механика. Курс теоретической физики. — М.: Просвещение, 1991.
15. Матвеев А. Н. Квантовая механика и строение атома. — М.: Высш. шк., 1965.
16. Федорченко А. М. Основы квантовой механики. — К.: Вища шк. Головное изд-во, 1979.
17. Федорченко А. М. Теоретическая физика. Классическая механика. — К.: Вища шк. Головное изд-во, 1983.

- Актиноїди 155  
 Антиферромагнетики 186  
 Бозони 135  
*Бора* магнетон 99  
*Борна* — *Кармана* циклічні умови 213  
*Борна* формула 15  
*Брилюєна* зона 212  
 – функція 181  
 Вакуум фізичний 82  
*ван дер Ваальса* енергія 132  
 – – – сили 129  
 Вектор ґратки кристала оберненої 207  
 – – – прямої 207  
 – густини електричного струму 43, 97  
 – – струму ймовірності 43  
 – основних трансляцій 206  
 – стану 119, 235  
 Векторна модель атома 110, 156  
 Взаємодія між частинками 109  
 – обмінна 138, 140, 184  
 – обмінний механізм 165  
 – спин-орбітальна 102  
 – центральна 83  
 Випромінювання індуковане 204  
 – спонтанне 204  
 Виродження власних значень 28, 95  
*Гамільтона* функція 25  
*Гамільтона* — *Якобі* рівняння 57  
 Гамільтоніан 25  
 – гейзенберґівський 185  
 Гіромагнітне відношення 102  
 Градієнт 279  
 Ґратка кристалічна 206  
 – – обернена 207  
 Група 244  
 – абелева 244  
 – ізоморфна 245  
 – циклічна 244  
 Групи зображення 246  
 – клас 245  
 – порядок 244  
 Груп прямиї добуток 245  
*Ґунда* правила 158  
*Дебая* закон 242  
*Де Бройля* формула 15  
 Дивергенція вектора 279  
 Діамагнетизм 182  
 Діелектрики 222  
*Дірака* дельта-функція 263  
 Дірка 228  
*Дюлонга і Пті* закон 242  
*Ейнштейна* коефіцієнти 205  
 Електронна оболонка 153  
 – підоболонка 153  
 – конфігурація (формула) 152  
 Енергія атома гідрогену 95  
 – молекули гідрогену 164  
 – нульових коливань 81  
 – осцилятора 78  
 – спорідненості до електрона 159  
 – фононої системи кристала 241  
 – частинки в потенціалній ямі 64  
*Еренфеста* теореми 50  
 Ефект екранування 150  
 – проникнення 150  
 Ефективний заряд 150  
 Закон дисперсії 230, 237  
 – збереження енергії 52  
 – – імпульсу 53

- моменту імпульсу 54
- парності 55
- періодичний 150
- ознаки 52
- Зв'язок хімічний іонний 159
- ковалентний 159
- Земана ефект 170, 171
- аномальний 170
- нормальний 173
- Зображення базис 247
- векторне 256
- групи незвідне 247
- енергетичне 115, 121
- імпульсне 118
- координатне 115
- чисел заповнення 80, 235
- Зона валентна 222
- енергій дозволених 220
- заборонених 220
- провідності 222
- Зони дно 227
- стеля 227
- Ізотропність простору 53
- Імовірність випромінювання 190, 204
- індукованого 204
- спонтанного 205
- дозволених значень 30, 31
- квантового переходу 187, 190
- Імовірності густина кутова 96
- лінійна 96
- Інтеграл кулонівський 142
- обмінний 142
- руху 51
- Фур'є 20
- Індекс зображення 115
- стану 115
- Квазіімпульс 241
- Квантове число 28, 78
- головне 93
- магнітне 86
- орбітальне 87, 269
- моменту повного механічного 157
- спіну 157
- Квантовий ансамбль 13
- перехід 187
- Квантові рівняння Гамільтона 49
- Коефіцієнт прозорості 70, 74
- Коливання кристала акустичні 238
- оптичні 238
- Комірка квантова 154, 201
- елементарна кристала 206
- з базисом 237
- проста 207
- Комутатор операторів 23
- Координати нормальні 233
- сферичні (полярні) 270
- Корпускулярно-хвильовий дуалізм 7
- Кульові функції 87, 267
- Кюри закон 181
- Ланде множник 104, 113, 157
- Лармора частота 171
- Магнетики 183
- сильномагнітні 183
- слабомагнітні 183
- Магнітний момент електрона власний 102
- орбітальний 102, 99
- повний 113
- Маса ефективна 225
- зведена 84
- Метали 221
- Моди коливань 240
- Наближення адиабатичне 208
- одноелектронне 147, 208
- сильно зв'язаного електрона 215, 275
- слабо зв'язаного електрона 215
- Напівпровідники 222
- Насиченість хімічного зв'язку 166
- Нетер теорема 52
- Нормальний зв'язок моментів 156
- Нульові коливання 81
- Оператор 21
- в імпульсному зображенні 118, 119
- Гамільтона 25
- збурення 120
- знищення фононів 79
- імпульсу 24
- інверсії 55
- координати 24
- в імпульсному зображенні 119
- Лапласа 25
- лінійний 21
- моменту імпульсу 25
- народження фононів 79
- перестановок 134
- самоспрямований 22
- спіну 106

– трансляцій 210  
– числа фононів 80  
Оператора власні значення 27  
– власні функції 27  
– похідна за часом 48  
– степінь 23  
Операторів сума 23  
Ортогелій 139  
Ортонормованість власних функцій 29  
Осцилятор лінійний гармонічний 75  
– нормальний 234  
  
Парагелій 139  
Парамагнетизм 178  
Парність просторова 55  
*Паулі* оператори 107  
– принцип 138  
*Пашена-Бака* ефект 173  
Періодична система елементів 148, 149  
Період періодичної системи 154  
Підгрупа головна 154  
– групи 244  
– побічна 154  
*Планка* стала 7  
Повний набір 16  
Поліноми *Ерміта* 77  
– *Лагерра* 94  
– *Лежандра* 87, 270  
– присданні 87, 269  
Потенціал іонізації 159  
Потенціальна яма 62  
Потенціальний бар'єр 70  
Правила відбору 197  
– для оптичного електрона 198  
– осцилятора 200  
Принцип суперпозиції 17, 18  
– тотожності 134  
Простір конфігураційний 246  
– фазовий 201  
Простору ізотропність 53  
– однорідність 52  
  
Радіаційна ширина рівня 195  
Рівняння неперервності 43, 44  
Розвинення зображення групи 250  
Розподіл імовірності кутовий 96  
– радіальний 96  
Розщеплення рівнів обмінне 143  
Ротор вектора 279

Самоузгоджене поле 145  
Середні значення 23  
Симетрія 243  
– геометрична 243  
– трансляційна 207  
Симетрії елементи 243  
Співвідношення невизначеностей  
*Гейзенберга* 37  
– для енергії і часу 195  
– координати та імпульсу 12, 39  
Спін електрона 102  
Спінова функція 105  
Стан системи 15  
– стаціонарний 44  
  
Тензор ефективних мас 226  
– обернених ефективних мас 226  
Теорія випромінювання 187  
Теорія збурень для вироджених рівнів 128  
– невироджених рівнів 120  
– нестаціонарна 188  
– стаціонарна 120  
Терм 111, 158  
– дублетний 158  
– синглетний 158  
– триплетний 158  
Тонка структура 102  
Тонкої структури стала 113  
– формула 113  
Точкові групи 245  
  
Феримагнетики 186  
*Фермі-Дірака* розподіл 135  
Ферміони 135  
Феромагнетика 182  
Фонони 234, 239, 79  
Фотони 10  
*Фур'є* інтеграл 20  
– образ 20  
  
Характер матриці 247  
*Хартрі-Фока* метод 145  
Хвиля поздовжня 240  
– поперечна 240  
Хвильова функція 10, 15  
– антисиметрична 134  
– *Блоха* 214  
– електрона 94  
– вільної частинки 15  
– в імпульсному зображенні 118  
– координатному зображенні 115

-- осцилятора 78  
-- симетрична 134  
-- систем бозонів 136  
-- систем ферміонів 136  
-- стаціонарного стану 45  
-- частинки в потенціальній ямі 65  
**Хвильовий вектор** 211  
-- зведений 219  
-- пакет 56  
**Частота коливань акустичних** 238  
-- оптичних 238

**Часу однорідність** 52  
**Числа заповнення** 80

**Ширина рівнів природна** 195  
*Шредінгера* рівняння в енергетично-  
му зображенні 121, 189  
-- радіальне 88  
-- стаціонарне 45  
-- часове 41  
*Штарка* ефект 174  
-- квадратичний 178  
-- лінійний 178



Навчальне видання

*Венгер Євген Федорович*  
*Грибань Володимир Миколайович*  
*Мельничук Олександр Володимирович*

# ОСНОВИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

Оправа і титул художника *В. О. Гурлєва*  
Художній редактор *Г. С. Муратова*  
Технічний редактор *А. І. Омоховська*  
Коректор *Р. Б. Попович*  
Комп'ютерна верстка *Н. П. Довлетукаєвої*

ВІСНИК НАДПИСАНИЙ

ВІСНИК НАДПИСАНИЙ  
ВІСНИК НАДПИСАНИЙ  
ВІСНИК НАДПИСАНИЙ

ВІСНИК  
НАДПИСАНИЙ  
ВІСНИК

ВІСНИК НАДПИСАНИЙ  
ВІСНИК НАДПИСАНИЙ  
ВІСНИК НАДПИСАНИЙ  
ВІСНИК НАДПИСАНИЙ

Свідоцтво про внесення до Держ. реєстру від 04.12.2000 серія ДК № 268

Підп. до друку 30.09.2002. Формат 84 x 108/<sub>32</sub>  
Папір офс. № 1. Гарнітура Times New Roman. Офс. друк.  
Ум. друк. арк. 15,12. Обл.-вид. арк. 15,06. Тираж 3000 пр.  
Вид. № 10364. Зам. № 2-289

Видавництво «Вища школа», 01054, Київ-54, вул. Гоголівська, 7г

Надруковано з плівок, виготовлених у видавництві «Вища школа»,  
у ВАТ «Білоцерківська книжкова фабрика»,  
09117, м. Біла Церква, вул. Леся Курбаса, 4

