

**Дрогобицький державний педагогічний університет  
імені Івана Франка**

**кафедра фізики та інформаційних систем**

**Роман ЛЕШКО, Віталій ГОЛЬСЬКИЙ**

**ТЕОРЕТИЧНА ФІЗИКА.  
ЧАСТИНА 2**

**Тексти лекцій**

**Дрогобич  
2026**

УДК 530.145:531.19(075.8)

ББК В31я73

**Роман Лешко, Віталій Гольський. Теоретична фізика. Частина 2 [тексти лекцій]. Дрогобич : ДДПУ ім. І. Франка, 2026. 107 с.**

Навчальний посібник “**Теоретична фізика. Частина 2 [тексти лекцій]**” написаний відповідно до робочої програми навчальної дисципліни “**Теоретична фізика**” для підготовки фахівців бакалаврського рівня вищої освіти спеціальностей 014 Середня освіта (Фізика, Інформатика) затвердженої вченою радою Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка.

У посібнику подано тексти лекцій, які слугують базою для освоєння теоретичної фізики. Для посібника характерне стисле викладання теоретичних відомостей з акцентом на основних положеннях та аналітичних виведеннях.

Бібліографія 13 назв

***Рецензенти:***

- професор кафедри фізики та інформаційних систем Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, доктор фізико-математичних наук **Ігор СТОЛЯРЧУК**.
- доцент кафедри фізики та інформаційних систем Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, кандидат фізико-математичних наук **Олег КУЗИК**;

Відповідальний за випуск: **Олеся ДАНЬКІВ**, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики та інформаційних систем Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка.

Рекомендовано до друку вченою радою Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка як навчальний посібник (протокол № 4 від 26.03.2026 р.)

# З М І С Т

<b>ПЕРЕДМОВА.....</b>	<b>5</b>
<b>Тема 1. Основи квантової механіки.....</b>	<b>7</b>
1.1. Від лапласівського детермінізму до квантової ймовірності. Хвильова функція.....	7
1.2. Статистичне тлумачення та критерії, що накладаються на хвильову функцію.....	11
1.3. Принцип суперпозиції.....	13
1.4. Середні значення фізичних величин.....	16
<b>Тема 2. Математичний апарат квантової механіки.....</b>	<b>21</b>
2.1. Оператори фізичних величин.....	21
2.2. Власні значення та власні функції ермітових операторів.....	24
2.3. Співвідношення невизначеностей.....	28
<b>Тема 3. Рівняння Шредінгера і закон збереження ймовірності.....</b>	<b>33</b>
3.1. Хвильове рівняння.....	33
3.2. Стаціонарні стани.....	35
3.3. Рівняння неперервності.....	37
<b>Тема 4. Найпростіші задачі квантової механіки.....</b>	<b>40</b>
4.1. Частинка в потенціальній ямі.....	40
4.2. Тунелювання крізь бар'єри.....	43
4.3. Гармонічний осцилятор.....	52
<b>Тема 5. Момент кількості руху і спіні.....</b>	<b>59</b>
5.1. Власні значення.....	59
5.2. Спін та оператори спіна.....	63
<b>Тема 6. Квантові стани в центральній-симетричному полі.....</b>	<b>67</b>
6.1. Радіальне рівняння Шредінгера.....	69
6.2. Теорія атома водню.....	71
<b>Тема 7. Квантові стани в центральній-симетричному полі.....</b>	<b>77</b>

7.1. Стационарна теорія збурень.....	77
7.2. Нестационарна теорія збурень.....	80
<b>Тема 8. Основи термодинаміки та статистичної фізики.....</b>	<b>82</b>
8.1. I, II, III принципи термодинаміки.....	82
8.2. Мікроканонічний та канонічний розподіли.....	90
<b>Тема 9. Класична статистика.....</b>	<b>94</b>
9.1. Розподіл Максвелла-Больцмана.....	94
<b>Тема 10. Квантова статистика.....</b>	<b>98</b>
10.1. Статистика Бозе-Айнштейна.....	99
10.2. Статистика Фермі-Дірака.....	102
<b>ПІСЛЯМОВА.....</b>	<b>105</b>
<b>Список використаних джерел.....</b>	<b>106</b>

## ПЕРЕДМОВА

Пропонований навчальний посібник присвячений викладу фундаментальних основ сучасної фізичної картини світу, що ґрунтується на двох концептуальних фундаментах: квантовій механіці та статистичній фізиці. Структура книги відображає логічний шлях розвитку фізичної думки — від опису одиничних мікрооб'єктів до розуміння колективної поведінки макроскопічних систем.

Перша частина посібника (теми 1–7) занурює читача у світ квантової механіки. Перехід від класичного лапласівського детермінізму до імовірнісного опису станів через хвильову функцію став одним із найбільших інтелектуальних викликів у науці. У посібнику детально розглянуто математичний апарат операторів, принцип суперпозиції та рівняння Шредінгера, що є основою для розв'язання практичних задач — від частинки в потенціальній ямі до теорії атома водню. Особлива увага приділена внутрішнім ступеням вільності часток, зокрема спіну, та методам теорії збурень, які дозволяють описувати реальні фізичні процеси в складних системах.

Друга частина (теми 8–10) здійснює перехід до макроскопічного опису матерії. Тут розглядаються принципи термодинаміки та методи статистичної фізики, які дозволяють пов'язати мікроскопічні характеристики окремих часток із макропараметрами системи, такими як температура, тиск та внутрішня енергія. Через апарат статистичних ансамблів Гіббса та класичний розподіл Максвелла–Больцмана читач підводиться до розуміння квантової статистики. Завершальний розділ, присвячений статистиці Бозе–Айнштейна та Фермі–Дірака, демонструє, як суто квантові властивості тотожних часток призводять до унікальних фізичних ефектів, що не мають аналогів у класичному світі.

Навчальний посібник розрахований на студентів фізико-математичних спеціальностей вищих навчальних закладів. Головна мета видання — допомогти майбутнім фахівцям не лише опанувати математичні методи розрахунку, а й сформувати глибоке фізичне розуміння природи процесів, що відбуваються на мікро- та макрорівнях.

Бажаємо читачам успіхів у вивченні цього складного, але надзвичайно цікавого розділу теоретичної фізики!

## Тема 1. Основи квантової механіки

### 1.1. Від лапласівського детермінізму до квантової ймовірності. Хвильова функція

У класичній механіці, яка панувала в науці понад двісті років, поняття «фізичного стану» системи було гранично зрозумілим і наочним. Якщо ми розглядаємо матеріальну точку масою  $m$ , то її стан у будь-який момент часу  $t$  повністю і вичерпно визначається двома векторами: радіус-вектором  $\mathbf{r}(t)$  та імпульсом  $\mathbf{p}(t)$ . Знаючи ці величини в момент  $t_0$  та закон взаємодії (суму сил  $\mathbf{F}$ ), ми можемо розв'язати основне рівняння динаміки — другий закон Ньютона:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}(\mathbf{r}, \frac{d\mathbf{r}}{dt}, t). \quad (1.1)$$

Це рівняння є диференціальним рівнянням другого порядку. Згідно з математичною теорією, його розв'язок існує і є єдиним. Це означає, що знаючи «теперішнє», ми можемо абсолютно точно обчислити «майбутнє» та «минуле» системи. Такий світогляд отримав назву механічного детермінізму. Його найвищим втіленням став так званий «демон Лапласа» — гіпотетична істота, яка, знаючи координати та імпульси всіх частинок у Всесвіті, могла б бачити всю історію світу як на долоні. У цьому світі немає місця випадковості — є лише наша необізнаність.

Однак на межі XIX та XX століть вивчення мікросвіту поставило класичну теорію в глухий кут. Експерименти з дифракції електронів (досліди Девіссона і Джермера) та розсіювання світла показали, що мікрооб'єкти мають корпускулярно-хвильовий дуалізм.

Уявімо класичний дослід Юнга з двома щілинами. Якщо ми пропускаємо через них потік електронів, то на екрані за щілинами ми

побачимо не два максимуми (навпроти кожної щілини), а складну інтерференційну картину — чергування максимумів і мінімумів. Це явище типове для хвиль (як-от звукових чи на воді), які можуть огинати перешкоди та накладатися одна на одну.

Парадокс полягає в наступному:

1. Електрон реєструється екраном як точковий об'єкт (корпускула).
2. Але розподіл цих точок на екрані відповідає хвильовому закону (хвиля).

Якщо ми спробуємо простежити, через яку саме щілину пройшов конкретний електрон, інтерференційна картина зникне. Це означає, що в мікросвіті поняття траєкторії — тобто неперервної лінії  $\mathbf{r}(t)$ , вздовж якої рухається частинка, — втрачає свій фізичний зміст. Ми не можемо сказати, де саме «проходила» частинка між джерелом і екраном; вона ніби «відчуває» обидві щілини одночасно.

Оскільки ми не можемо більше використовувати координати та імпульси для опису стану, виникає потреба в новому математичному об'єкті. Ервін Шредінгер у 1926 році запропонував описувати стан мікрочастинки за допомогою скалярної комплексної функції координат і часу — *хвильової функції*  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ . Спочатку Шредінгер намагався тлумачити  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  буквально — як густину розподілу маси або заряду електрона, що «розмитий» у просторі. Проте таке трактування виявилось помилковим: електрон не «розмазується» як хмара, він завжди взаємодіє як ціла частинка. Справжній прорив здійснив Макс Борн. Він зрозумів, що квантова механіка описує не рух матерії в класичному розумінні, а еволюцію ймовірностей. *Хвильова функція* — це «хвиля ймовірності». Вона не каже, де частинка є, вона вказує, де вона може бути з певною часткою ймовірності.

Перехід до ймовірнісного опису не є свідченням недосконалості наших приладів. Це фундаментальна властивість природи. У класичній

фізиці випадковість (наприклад, при підкиданні монети) виникає через те, що ми не знаємо точно всіх сил. У квантовій фізиці випадковість є первинною. Стан системи тепер задається не точкою, а розподілом. Математично це означає, що замість функцій  $x(t)$ ,  $y(t)$ ,  $z(t)$  ми шукаємо функцію:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(x, y, z, t). \quad (1.2)$$

Ця функція містить у собі всю інформацію про систему, яку взагалі можливо отримати. Але ця інформація має статистичний характер. Ми змушені змиритися з тим, що на фундаментальному рівні природа розмовляє з нами мовою ймовірностей. Це була настільки радикальна зміна, що навіть Альберт Ейнштейн тривалий час не міг її прийняти, кинувши свою знамениту фразу: «Бог не грає в кості». Проте весь подальший розвиток фізики підтвердив саме правоту Борна та Шредінгера:  $\Psi$ -функція є об'єктивною реальністю, яка керує світом атомів.

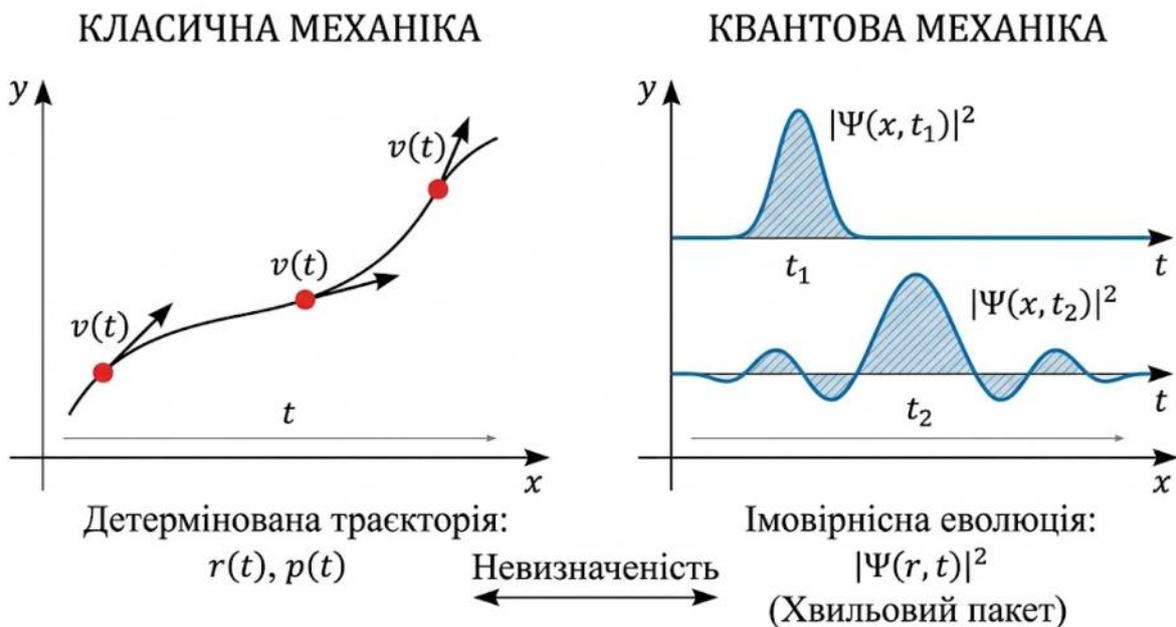


Рисунок 1.1 Порівняння класичної та квантової механіки.

Підсумовуючи розгляд концептуального переходу від класичної фізики до квантової, важливо зафіксувати масштаб наукової революції, яка змінила наше розуміння природи. Для того, щоб наочно продемонструвати розрив між детерміністичним світом Ньютона та імовірнісним всесвітом Шредінгера, а також систематизувати нові категорії, якими оперує мікрофізика, основні характеристики обох підходів зведено у порівняльну таблицю (табл 1).

**Таблиця 1.1.** Порівняльний аналіз фундаментальних засад класичної та квантової механіки

Аспект порівняння	Класична механіка (механіка Ньютона / Гамільтона)	Квантова механіка (нерелятивістська теорія)
Параметри стану	Стан визначається сукупністю координат $\mathbf{r}$ та імпульсів $\mathbf{p}$ всіх частинок. Система представлена точкою у фазовому просторі.	Стан визначається хвильовою функцією $\Psi(\mathbf{r}, t)$ . Система представлена вектором у комплексному Гільбертовому просторі.
Об'єкт опису	Матеріальна точка, що рухається вздовж неперервної та однозначної траєкторії.	Корпускулярно-хвильовий об'єкт. Поняття траєкторії відсутнє; опис через хвильовий пакет.
Рівняння руху (еволюції)	Другий закон Ньютона або канонічні рівняння Гамільтона.	Часове рівняння Шредінгера
Характер передбачень	Лапласівський детермінізм: початковий стан однозначно визначає стан у будь-який майбутній момент часу.	Статистичний детермінізм: детерміновано еволюціонує сама $\Psi$ -функція, але результати окремих вимірювань є ймовірнісними.
Фізичні величини	Числові функції координат та імпульсів можуть набувати будь-яких неперервних значень.	Лінійні самоспряжені оператори. Значення величин можуть бути дискретними (квантованими).
Процес вимірювання	Вважається, що вимірювання не впливає на стан системи (або цей вплив можна врахувати).	Вимірювання принципово змінює стан системи (редукція хвильового пакета), призводячи до одного з власних станів оператора.
Обмеження точності	Відсутні. Координату та імпульс можна визначити одночасно з будь-якою точністю.	Співвідношення невизначеностей Гейзенберга. Одночасне точне значення величин неможливе.

Варто звернути увагу, що на даному етапі викладу деякі терміни та концепції, наведені у цій порівняльній таблиці, можуть здатися складними або ще не до кінця зрозумілими. Зокрема, ми лише побіжно згадали про оператори фізичних величин, механізм редукції стану під час вимірювання, принцип Гайзенберга... Однак кожен із цих пунктів ми будемо детально й послідовно вивчати у наступних лекціях. Зараз головне — усвідомити сам масштаб переходу від траєкторій до ймовірнісних хвиль. Ознайомившись із концептуальним розривом між класичним та квантовим світосприйняттям, ми маємо логічно перейти від філософських міркувань до конкретного математичного опису. Оскільки саме хвильова функція тепер бере на себе роль єдиного та вичерпного носія інформації про стан мікрооб'єкта, нам необхідно з'ясувати, яким критерієм вона повинна відповідати, щоб мати фізичний сенс. Тож у наступному параграфі ми зосередимося на статистичному тлумаченні квадрата модуля  $\Psi$ -функції, визначимо умови її регулярності та розглянемо закон збереження ймовірності.

## **1.2. Статистичне тлумачення та критерії, що накладаються на хвильову функцію**

Історично першою спробою тлумачення  $\Psi$ -функції була ідея Ервіна Шредингера про те, що вона описує розподіл електричного заряду електрона, який нібито «розмазаний» у просторі. Проте ця концепція швидко виявилася неспроможною: при розсіюванні електрон завжди поводить як цілісний об'єкт, а не як хмара, що може розриватися. У 1926 році Макс Борн запропонував радикально інший підхід, який згодом став частиною так званої Копенгагенської інтерпретації. Згідно з Борном, хвильова функція — це не фізична субстанція, а амплітуда ймовірності. Фізичний сенс має квадрат модуля цієї функції:

$$w(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t). \quad (1.3)$$

Величина  $w(\mathbf{r}, t)$  називається густиною ймовірності. Це означає, що ймовірність  $dP$  виявити частинку в момент часу  $t$  в елементарному об'ємі  $dV = dx dy dz$ , що оточує точку з координатами  $\mathbf{r}$ , дорівнює:

$$dP = w(\mathbf{r}, t) dV = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV. \quad (1.4)$$

Якщо ми хочемо знайти ймовірність перебування частинки в певній скінченній області простору  $V$ , ми повинні проінтегрувати густина ймовірності за цим об'ємом:

$$P(V, t) = \int_V |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV \quad (1.5)$$

Це фундаментальне твердження певним чином перетворює квантову механіку на статистичну теорію. Ми більше не описуємо рух окремої «точки» у просторі, а описуємо еволюцію розподілу ймовірностей.

Оскільки інтеграл від  $|\Psi|^2$  пов'язаний з імовірністю, на хвильову функцію накладаються жорсткі обмеження, що впливають із фізичної коректності опису. Щоб  $\Psi$ -функція була «фізичною», вона повинна задовольняти такі умови:

1. *Скінченність* (квадратична інтегровність). В усьому просторі функція  $\Psi$  повинна бути скінченною. Більше того, інтеграл по всьому простору повинен мати скінченне значення:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV < \infty$$

Це необхідно для того, щоб ми могли нормувати загальну ймовірність до одиниці.

2. *Неперервність*. Сама функція  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  та її перші похідні по координатах мають бути неперервними функціями в усьому просторі. Розрив функції означав би нескінченну густина ймовірності в певних точках, а розрив похідної призвів би до нескінченного значення кінетичної енергії частинки, що фізично неможливо.

3. *Однозначність.* У кожній точці простору ймовірність знайти частинку повинна бути визначена однозначно. Тому  $\Psi$  має бути однозначною функцією координат.

Дуже часто виникає питання про фізичний зміст хвильової функції. *То фізичного змісту хвильова функція не має, а має фізичний зміст квадрат її модуля, який задає густину ймовірності.*

Оскільки частинка є об'єктом, що реально існує, ймовірність знайти її хоча б де-небудь у нескінченному просторі має дорівнювати одиниці (подія є достовірною). Звідси випливає умова нормування:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV = 1. \quad (1.6)$$

Якщо ми маємо хвильову функцію  $\Phi$ , яка задовольняє умови регулярності, але її інтеграл не дорівнює одиниці, ми можемо помножити її на сталий множник  $A$  (нормувальну константу):  $\Psi = A \Phi$ . Константа  $A$  знаходиться як:

$$A = \frac{1}{\sqrt{\int |\Phi|^2 dV}}. \quad (1.7)$$

Збереження цієї умови в часі є критично важливим: якщо частинка була «одна», вона не повинна «розмножуватися» або зникати під час руху.

### 1.3. Принцип суперпозиції

У класичній фізиці стан об'єкта є виключним. Якщо кулька котиться по столу, вона або знаходиться в точці А, або в точці Б. Вона не може перебувати в обох точках одночасно. Квантовий світ диктує інші правила.

*Принцип суперпозиції* стверджує: якщо мікросистема може перебувати у стані, що описується функцією  $\Psi_1$ , та у стані, що описується функцією  $\Psi_2$ , то вона також може перебувати у стані  $\Psi$ , який є їхньою лінійною комбінацією:

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2, \quad (1.8)$$

де  $c_1$  та  $c_2$  — довільні комплексні числа. Це твердження можна узагальнити на будь-яку кількість станів:

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n. \quad (1.9)$$

Важливо розуміти фізичну глибину цієї формули. Це не означає, що частина електронів знаходиться в стані  $\Psi_1$ , а частина — в  $\Psi_2$ . Це означає, що кожен окремий електрон перебуває в особливому стані, який поєднує в собі властивості обох базових станів одночасно. Якщо стани *змінюються неперервно, що сума замінюється інтегралом.*

З погляду математичної фізики, принцип суперпозиції означає, що основні рівняння квантової механіки мають бути лінійними.

Найцікавіше починається, коли ми намагаємося обчислити густину ймовірності  $w = |\Psi|^2$  для суперпозиції станів. Нехай частинка перебуває у стані  $\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$ . Тоді:

$$w = |c_1|^2 w_1 + |c_2|^2 w_2 + 2 \Re(c_1^* c_2 \Psi_1^* \Psi_2). \quad (1.10)$$

Тут  $w_1 = |\Psi_1|^2$  та  $w_2 = |\Psi_2|^2$  — густини ймовірностей у відповідних станах. Звідси важливий висновок, що у квантовій механіці ймовірності не просто додаються, а додаються амплітуди ймовірності  $\Psi$ , що призводить до появи інтерференційного члена. Вираз (1.10) описує густину ймовірності знаходження частинки в точці, де накладаються два квантові стани.

$|c_1|^2 w_1$  — це ймовірність, яку давав би перший стан сам по собі, а  $|c_2|^2 w_2$  — ймовірність від другого стану. Третій доданок  $2 \Re(c_1^* c_2 \Psi_1^* \Psi_2)$ . — це той самий інтерференційний доданок, який «керує» перерозподілом ймовірності. Він може бути як додатним (підсилення), так і від'ємним (послаблення).

Найкращий спосіб зробити цей доданок фізично наочним — це перейти до експоненціальної форми запису комплексних чисел. Це

дозволить нам виразити інтерференцію через різницю фаз, що є класичним прийомом в оптиці та теорії хвиль. Представимо добутки  $c_n \Psi_n$  у вигляді амплітуди та фази:  $c_1 \Psi_1 = A_1 e^{i\alpha_1}$ ,  $c_2 \Psi_2 = A_2 e^{i\alpha_2}$ . Тоді інтерференційний доданок набуває звичного «хвильового» вигляду:

$$w = |c_1|^2 w_1 + |c_2|^2 w_2 + 2 A_1 A_2 \cos(\alpha_2 - \alpha_1), \quad (1.10')$$

де  $(\alpha_2 - \alpha_1)$  — це різниця фаз між двома станами в даній точці простору.

Математично інтерференційний доданок виражає перехресну кореляцію двох станів. Проте його фізична суть стає очевидною, якщо ми врахуємо, що кожен стан має свою локальну фазу. Тоді результат накладання станів визначається не просто сумою густин ймовірностей, а й косинусом різниці їхніх фаз. Саме цей косинус відповідає за появу характерних смуг у досліді Юнга.

Якщо стани  $\Psi_1$  та  $\Psi_2$  є ортонормованими (тобто частинка в стані 1 точно не є в стані 2, і навпаки), то з умови нормування сумарної функції  $\Psi$  випливає:

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (1.11)$$

Це дає нам змогу надати коефіцієнтам  $c_n$  чіткого фізичного тлумачення: квадрат модуля коефіцієнта  $|c_n|^2$  дорівнює ймовірності того, що при вимірюванні ми виявимо систему саме у стані  $\Psi_n$ . Іншими словами, коефіцієнт  $c_n$  задає вагу стану.

Досить часто така ситуація є викликом для розуму, як зрозуміти, що система може бути в кількох станах одночасно. Класичний приклад — «кіт Шредінгера», який у закритій камері перебуває у суперпозиції станів «живий» та «мертвий» до моменту відкриття камери (вимірювання).

Отже, суперпозиція — це не «незнання» того, у якому стані частинка. Це об'єктивний стан, який можна перевірити експериментально (через інтерференцію). Вимірювання ж руйнує суперпозицію, змушуючи систему «вибрати» один із базових станів. Також принцип суперпозиції можна

трактувати як міст між чистою математикою (лінійні рівняння) та фізичною реальністю (інтерференційні картини). Без нього неможливо пояснити ні будову атомів, ні роботу сучасних квантових комп'ютерів, де кубіти існують саме завдяки суперпозиції станів  $|0\rangle$  та  $|1\rangle$ .

#### 1.4. Середні значення фізичних величин

Ми завершили розгляд того, як хвильова функція описує стан системи та як вона еволюціонує, зберігаючи повну ймовірність. Однак у лабораторії фізик вимірює не саму  $\Psi$ -функцію, а конкретні величини: координату, імпульс, енергію. Оскільки квантовий опис є статистичним, результат окремого вимірювання є випадковим. Виникає питання: як теоретично передбачити результат серії таких вимірювань? Для цього ми вводимо поняття середнього значення фізичної величини.

Найпростішою для розуміння величиною є координата. Виходячи зі статистичного тлумачення Борна, ми знаємо, що  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$  — це густина ймовірності. Згідно з правилами математичної статистики, середнє значення будь-якої функції від координати  $f(\mathbf{r})$  обчислюється як інтеграл від цієї функції, зважений за густиною ймовірності. Для координати  $x$  середнє значення (яке ми позначатимемо кутовими дужками  $\langle x \rangle$ ) дорівнює:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) x \Psi(\mathbf{r}, t) dV. \quad (1.12)$$

Це значення відповідає «центру ваги» хвильового пакета. Якщо ми проведемо тисячу вимірювань координати в однакових станах  $\Psi$ , середнє арифметичне цих результатів буде прямувати саме до цього інтеграла.

Як нам визначити середнє значення імпульсу, зокрема проекції імпульсу  $\langle p_x \rangle$ ? У класичній механіці імпульс — це

$$p_x = m \frac{dx}{dt}.$$

У квантовій механіці ми можемо припустити, що середній імпульс пов'язаний зі зміною середньої координати в часі:

$$\langle p_x \rangle = m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = m \frac{d}{dt} \int \Psi^* x \Psi dV.$$

Для визначення середнього значення імпульсу  $\langle p_x \rangle$  ми не можемо просто використати формулу (1.12), оскільки імпульс не є безпосереднім аргументом хвильової функції  $\Psi(x, t)$ . Проте, згідно з принципом суперпозиції, будь-який стан  $\Psi(x, t)$  можна представити як суму (інтеграл) станів з усіма можливими значеннями імпульсу. Математично це реалізується через розклад у інтеграл Фур'є:

$$\Psi(x, t) = D \int_{-\infty}^{+\infty} c(p_x, t) \exp\left(\frac{i p_x x}{\hbar}\right) d p_x. \quad (1.13)$$

Тут  $D \exp\left(\frac{i p_x x}{\hbar}\right)$  є не що інше, як хвиля де Бройля,  $D$  — коефіцієнт нормування, який нас зараз не цікавить. Коефіцієнт  $c(p_x, t)$  у вираз (1.13) задає ймовірність того, що частинка має конкретний імпульс  $p_x$  (див. принцип суперпозиції). А це значить, що  $c(p_x, t)$  і є хвильовою функцією, яка виражена через імпульс  $c(p_x, t) = \Phi(p_x, t)$ . Тобто функція  $\Phi(p_x, t)$  називається *хвильовою функцією в імпульсному представленні*. Саме вона визначає статистику результатів вимірювання імпульсу: величина  $|\Phi(p_x, t)|^2$  — це густина ймовірності того, що імпульс частинки дорівнює  $p_x$ .

Тоді, за загальними правилами статистики, середнє значення імпульсу в  $p$ -просторі обчислюється як:

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} p_x |\Phi(p_x, t)|^2 d p_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi^*(p_x, t) p_x \Phi(p_x, t) d p_x \quad (1.14)$$

Щоб повернутися до опису через нашу основну функцію  $\Psi$ , ми повинні врахувати обернене перетворення до інтегралу Фур'є:

$$\Phi(p_x, t) = 1/D \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x, t) \exp\left(\frac{-i p_x x}{\hbar}\right) dx. \quad (1.15)$$

Підставимо цей вираз (1.15) у формулу для середнього значення (1.14).

$$\langle p_x \rangle = \int dp_x \Phi^*(p_x, t) p_x \left[ 1/D \int \Psi(x', t) \exp\left(\frac{-i p_x x}{\hbar}\right) dx \right]$$

Змінімо порядок інтегрування, винісши інтеграл по координаті назовні:

$$\langle p_x \rangle = \int dx \Psi(x, t) \left[ 1/D \int \Phi^*(p_x, t) p_x \exp\left(\frac{-i p_x x}{\hbar}\right) dp_x \right]. \quad (1.16)$$

Тепер звернемо увагу на вираз у квадратних дужках. Зауважимо, що множення на  $p_x$  під інтегралом можна замінити дією диференціального оператора на експоненту:

$$p_x \exp\left(\frac{-i p_x x}{\hbar}\right) = i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \exp\left(\frac{-i p_x x}{\hbar}\right).$$

Це дозволяє нам винести диференціювання за межі внутрішнього інтеграла по імпульсу у виразі (1.16) у квадратних дужках:

$$\frac{1}{D} \int \Phi^*(p_x, t) \left( i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \exp\left(\frac{-i p_x x}{\hbar}\right) \right) dp_x = i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{1}{D} \int \Phi^*(p_x, t) \exp\left(\frac{-i p_x x}{\hbar}\right) dp_x \right] \quad (1.17)$$

Вираз у квадратних дужках (1.17) не що інше, як комплексно-спряжена хвильова функція  $\Psi^*(x, t)$ . Отже, весь вираз (1.16) набуває вигляду:

$$\langle p_x \rangle = \int \Psi(x, t) \left( i \hbar \frac{\partial \Psi^*(x, t)}{\partial x} \right) dx.$$

Для того щоб привести цю формулу до канонічного вигляду, де оператор діє на функцію  $\Psi$ , а не на спряжену  $\Psi^*$ , виконаємо інтегрування частинами (враховуючи, що на нескінченності  $\Psi \rightarrow 0$ ). Отримаємо

$$\langle p_x \rangle = \int \Psi^*(x, t) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(x, t) dx. \quad (1.18)$$

Зверніть увагу на структуру отриманого виразу для  $\langle p_x \rangle$ . Він ідентичний за формою до виразу для  $\langle x \rangle$ , але замість множення на число  $x$ , між  $\Psi^*$  та  $\Psi$  «вклинився» диференціальний вираз  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ . Це підводить нас до одного з найважливіших постулатів квантової механіки: кожній фізичній величині  $A$  відповідає певний оператор  $\hat{A}$ . Для імпульсу ми вводимо *оператор імпульсу*:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}. \quad (1.19)$$

У тривимірному випадку векторний оператор імпульсу записується через оператор градієнта:

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla. \quad (1.20)$$

Тепер ми можемо сформулювати загальне правило. Для будь-якої фізичної величини  $A$  (енергії, моменту імпульсу тощо), якій відповідає оператор  $\hat{A}$ , середнє значення у стані  $\Psi$  обчислюється за формулою:

$$\langle A \rangle = \int \Psi^*(x, t) \hat{A} \Psi(x, t) dx. \quad (1.21)$$

Це правило є універсальним. Воно показує, що оператор «діє» на функцію  $\Psi$ , змінюючи її, а потім результат множиться на  $\Psi^*$  та інтегрується.

Ми зробили надзвичайно важливий крок: визначили «будівельні блоки» квантового апарату — оператори координати та імпульсу. У координатному представленні вони мають вигляд:

$$\hat{x} = x, \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}.$$

Виникає природне запитання: а як знайти оператори для інших величин, таких як енергія, момент імпульсу чи потенціальна функція? Тут діє просте і водночас геніальне правило: *щоб отримати квантовомеханічний оператор будь-якої фізичної величини,*

достатньо взяти її класичний вираз через координати та імпульси і замінити їх відповідними операторами.

Хоча рецепт заміни фізичних величин операторами виглядає простим, існує одна тонка деталь. У класичній фізиці порядок множників не має значення. Але в квантовій механіці, як ми вже бачили, оператори — це дії, і порядок дій важливий.

Слід зазначити також, що середнє значення не дає повної картини. Важливо також знати, наскільки великим є розкид результатів навколо цього середнього. Для цього використовують дисперсію (або флуктуацію) величини:

$$\Delta A^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \quad (1.22)$$

Якщо дисперсія дорівнює нулю, це означає, що стан є власним для даної величини, і кожне вимірювання даватиме один і той самий результат. Якщо ж дисперсія велика — результати будуть сильно відрізнятися від спроби до спроби.

Тут важливо зрозуміти, що оператор стоїть саме між функціями. Оскільки оператор — це дія (наприклад, диференціювання), він має діяти на функцію, що стоїть праворуч. У квантовій механіці порядок множників має принципове значення. Щоб середнє значення завжди було дійсним числом (адже прилади не показують комплексних чисел), *оператори фізичних величин обов'язково повинні бути ермітовими (самоспряженими)*. Саме до вивчення властивостей таких операторів ми перейдемо у наступному розділі нашої книги.

## Тема 2. Математичний апарат квантової механіки

Ми заклали наріжний камінь нашої “будівлі”: з’ясували, що стан частинки — це хвиля ймовірності, а фізичні величини проявляються через математичні дії. Тепер настав час систематизувати ці знання та вивчити “граматику” квантової мови.

Другий розділ ми присвяtimo математичному апарату, без якого неможливо розв’язати жодну серйозну задачу — від будови атома водню до квантового комп’ютера.

### 2.1. Оператори фізичних величин

Ми вже з’ясували, що у квантовій механіці фізичні величини не можна представляти просто як числа, оскільки стан системи описується функцією. Замість цього ми використовуємо математичні об’єкти, що називаються операторами.

Оператором  $\hat{A}$  називається правило, за допомогою якого кожній функції  $\Psi$  із певного класу ставиться у відповідність інша функція  $\Phi$ :

$$\hat{A} \Psi = \Phi. \quad (2.1)$$

Тут символ «дашка» над літерою вказує на те, що це не число, а математична дія. Це може бути множення на координату, диференціювання або складніша трансформація.

#### *Лінійність операторів*

Уся квантова механіка побудована на принципі суперпозиції, тому оператори, що описують фізичні величини, обов’язково повинні бути лінійними. Оператор  $\hat{A}$  вважається лінійним, якщо він задовольняє дві умови:

1. Дія на суму функцій дорівнює сумі результатів дій:

$$\hat{A}(\Psi_1 + \Psi_2) = \hat{A}\Psi_1 + \hat{A}\Psi_2.$$

2. Сталий множник можна виносити за знак оператора:

$$\hat{A}(c\Psi) = c(\hat{A}\Psi).$$

Об'єднуючи ці умови, маємо критерій лінійності:

$$\hat{A}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1\hat{A}\Psi_1 + c_2\hat{A}\Psi_2. \quad (2.2)$$

Ця властивість гарантує, що математичний апарат не суперечить фізичній реальності інтерференції станів.

*Алгебра операторів: додавання та множення*

З операторами можна виконувати дії, подібні до арифметичних, але з певними особливостями.

1. Сума операторів: Оператор  $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$  діє на функцію так:

$$(\hat{A} + \hat{B})\Psi = \hat{A}\Psi + \hat{B}\Psi. \quad (2.3)$$

Добуток операторів: Під добутком  $\hat{A}\hat{B}$  розуміють їхню послідовну дію на функцію (спочатку діє той, що праворуч):

$$\hat{A}\hat{B}\Psi = \hat{A}(\hat{B}\Psi). \quad (2.4)$$

Послідовна дія операторів  $\hat{A}\hat{B}\Psi$

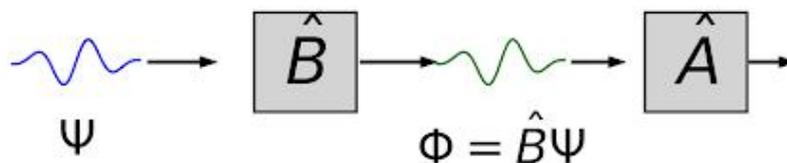


Рисунок 2.1. Процес дії операторів представлено у вигляді «математичного конвеєра».

На відміну від звичайних чисел, добуток операторів у загальному випадку залежить від їхнього порядку:  $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ . Ця «некомутативність» є ключем до розуміння всієї специфіки мікросвіту.

### Самоспряжені (ермітові) оператори

Для того, щоб оператор міг представляти вимірювану фізичну величину (енергію, імпульс тощо), він повинен належати до класу самоспряжених або ермітових операторів. Це вимога випливає з того, що середнє значення величини  $\langle A \rangle$  повинно бути дійсним числом. Математично ермітовість оператора  $\hat{A}$  визначається через інтегральне співвідношення (умова самоспряженості):

$$\int \Psi_1^* (\hat{A} \Psi_2) dV = \int (\hat{A} \Psi_1)^* \Psi_2 dV. \quad (2.5)$$

Ермітовість гарантує, що математичні результати теорії завжди можна зіставити з показами реальних приладів (які не показують комплексних чисел) та різні стани системи можуть бути чітко розмежовані.

Для зручності зведемо вже відомі нам оператори в таблицю, що демонструє їхню відповідність класичним величинам.

Таблиця 2.1. Оператори і відповідні їм фізичні величини

Фізична величина	Класичний вираз	Оператор у координатному представленні
Координата	$x$	$\hat{x} = x$ (множення на число)
Імпульс	$p_x$	$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
Кінетична енергія	$T = \frac{p^2}{2m}$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
Потенціальна енергія	$U(\mathbf{r})$	$\hat{U} = U(\mathbf{r})$
Повна енергія	$H = T + U$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r})$

При вивченні цієї теми важливо зрозуміти, що оператор — це не просто «заміна» символу. Це перехід від опису світу як набору «речей» до опису світу як набору «взаємодій» або «дій». Коли ми кажемо «оператор

імпульсу», ми маємо на увазі те, як функція змінюється при зсуві у просторі.

## 2.2. Власні значення та власні функції ермітових операторів

У загальному випадку дія оператора  $\hat{A}$  на функцію  $\Psi$  змінює її вигляд (наприклад, диференціювання змінює синус на косинус). Проте існують особливі функції, які при дії даного оператора зберігають свою форму, лише множачись на певне число. Рівняння вигляду:

$$\hat{A} \Psi_n = A_n \Psi_n. \quad (2.7)$$

називається рівнянням на власні значення оператора  $\hat{A}$ . Числа  $A_n$  називаються власними значеннями. Функції  $\Psi_n$  називаються власними функціями цього оператора. Якщо система перебуває у такому стані  $\Psi_n$ , то при вимірюванні будуть отримуватися точні значення  $A_n$  (з певною ймовірністю). Доведемо це. Згадаймо визначення дисперсії для фізичної величини  $A$  у стані  $\Psi$ :

$$\Delta A^2 = \langle (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \rangle = \int \Psi^* (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \Psi dV. \quad (2.8)$$

де  $\langle A \rangle$ . — середнє значення цієї величини. Вимога того, щоб величина  $A$  не мала розкиду (була чітко визначеною) і означає, що  $\Delta A^2 = 0$ .

Розглянемо інтеграл у формулі (2.8). Нехай оператор  $\hat{L} = \hat{A} - \langle A \rangle$  є допоміжним оператором відхилення від середнього. Оскільки  $\hat{A}$  — ермітів оператор, а  $\langle A \rangle$  — дійсне число, то оператор  $\hat{L}$  також є ермітовим. Тоді вираз для дисперсії можна переписати так:

$$\int \Psi^* \hat{L} (\hat{L} \Psi) dV = 0. \quad (2.9)$$

Використовуючи властивість ермітовості оператора  $\hat{L}$ , «перекинемо» один із операторів на функцію  $\Psi^*$ :

$$\int (\hat{L} \Psi)^* (\hat{L} \Psi) dV = 0. \quad (2.10)$$

Зауважимо, що підінтегральний вираз у формулі (2.10) є квадратом модуля нової функції  $\Phi = \hat{L}\Psi$ :

$$\int |\Phi|^2 dV = 0,$$

де

$$\Phi = (\hat{A} - \langle A \rangle) \Psi.$$

Згідно з властивостями інтеграла від невід'ємної функції, такий інтеграл дорівнює нулю тоді і тільки тоді, коли сама функція  $\Phi$  тотожно дорівнює нулю в усьому просторі (за винятком, можливо, множини міри нуль):

$$(\hat{A} - \langle A \rangle) \Psi = 0.$$

Переносячи доданок із середнім значенням у праву частину, отримуємо:

$$\hat{A}\Psi = \langle A \rangle \Psi.$$

Якщо ми позначимо стале число  $\langle A \rangle$  як  $A$ , ми приходимо до фундаментального рівняння на власні значення типу (2.7).

Цей вивід доводить важливу річ: власні функції оператора  $\hat{A}$  — це не просто абстрактні математичні розв'язки. Це саме ті фізичні стани, у яких величина  $A$  не має флуктуацій. Тільки в цих станах ми можемо стверджувати, що частинка «має» конкретне значення енергії чи імпульсу. У будь-якому іншому стані, який не є власним, величина є «розмитою», а її дисперсія більша за нуль.

Сукупність усіх власних значень  $A_n$  оператора  $\hat{A}$  називається його *спектром*. Залежно від природи системи та граничних умов, спектр може мати різний характер:

1. *Дискретний спектр*. Тоді власні значення утворюють послідовність окремих чисел (наприклад,  $A_1, A_2, \dots$ ). Це характерно для систем, що знаходяться в обмеженому об'ємі простору, як-от електрон в атомі. Власні функції в цьому випадку зазвичай нормуються на одиницю.

2. *Неперервний спектр*. Тоді власні значення заповнюють цілий інтервал (або кілька інтервалів) на дійсній осі. Це відповідає системам, де частинка може вільно рухатися, наприклад, вільний електрон.

3. *Мішаний спектр*. Система має як дискретні рівні (зв'язані стани), так і неперервну область (стани розсіювання). Типовий приклад — атом водню: дискретні рівні при  $E < 0$  та неперервний спектр при  $E \geq 0$ .

Одним із найважливіших понять у квантовій механіці є виродження. Воно виникає тоді, коли одному і тому самому фізичному результату відповідає кілька різних фізичних станів.

*Невироджений спектр*. Спектр називається невірдженим, якщо кожному власному значенню  $A_n$  відповідає лише одна власна функція  $\Psi_n$  (з точністю до довільного фазового множника). Тоді вимірювання величини  $A$  дає нам вичерпну інформацію про стан системи. Знаючи  $A_n$ , ми точно знаємо, у якому стані перебуває частинка.

*Вироджений спектр*. Спектр називається виродженим, якщо одному власному значенню  $A_n$  відповідає декілька лінійно незалежних власних функцій  $\Psi_{n,1}, \Psi_{n,2}, \dots, \Psi_{n,k}$ . *Кратність виродження*  $k$  — це кількість незалежних станів, що мають однакове значення величини  $A_n$ . Тому у цьому випадку знання лише значення  $A_n$  недостатньо для повної ідентифікації стану. Система має «приховані» ступені вільності.

$$\hat{A} \Psi_{n,i} = A_n \Psi_{n,i}, \quad i=1,2,\dots,k. \quad (2.11)$$

Як правило, виродження є наслідком симетрії системи. Наприклад, в атомі водню стани з однаковою енергією можуть мати різні напрямки моменту імпульсу (різні магнітні квантові числа  $m$ ). Це наслідок ізотропності простору (всі напрямки рівноправні). Якщо ж ми порушимо симетрію (наприклад, помістимо атом у магнітне поле — ефект Зеемана), один вироджений рівень «розщепиться» на кілька окремих рівнів. Це один із найпотужніших методів спектроскопічного дослідження речовини.

Важливо пам'ятати, що будь-яка лінійна комбінація власних функцій, що належать до одного виродженого значення  $A_n$ , також буде власною функцією з тим самим значенням  $A_n$ . Це дає нам певну свободу у виборі базису в межах виродженого підпростору. Зазвичай ми обираємо такі комбінації, щоб вони були взаємно ортогональними.

Ще одне важливе питання стосується *ортонормованості* власних функцій операторів фізичних величин. Властивість ортонормованості складається з двох частин: *ортogonalності* (функції, що відповідають різним значенням, «перпендикулярні») та *нормування* (їхній інтеграл від квадрата модуля дорівнює одиниці).

Розглянемо ермітів оператор  $\hat{A}$ , що описує певну фізичну величину. Нехай  $\Psi_n$  та  $\Psi_m$  — дві його власні функції, які відповідають різним власним значенням  $A_n$  та  $A_m$  ( $n \neq m$ ). Оскільки ми розглядаємо невироджений спектр, то  $A_n \neq A_m$ . Запишемо рівняння на власні значення для цих двох станів:

$$\hat{A} \Psi_n = A_n \Psi_n, \quad (2.12)$$

$$\hat{A} \Psi_m = A_m \Psi_m. \quad (2.13)$$

Скористаємося визначенням ермітового оператора (2.5) для функцій  $\Psi_n$  та  $\Psi_m$ :

$$\int \Psi_m^* (\hat{A} \Psi_n) dV = \int (\hat{A} \Psi_m)^* \Psi_n dV. \quad (2.14)$$

Підставимо у ліву та праву частини рівності (2.14) результати дії операторів з рівнянь (2.12) та (2.13):

$$\text{Ліва частина: } \int \Psi_m^* (A_n \Psi_n) dV = A_n \int \Psi_m^* \Psi_n dV.$$

$$\text{Права частина: } \int (A_m \Psi_m)^* \Psi_n dV = A_m^* \int \Psi_m^* \Psi_n dV.$$

Враховуючи, що власні значення ермітового оператора є дійсними ( $A_m^* = A_m$ ) та переносячи все в ліву частину (2.14), отримуємо:

$$(A_n - A_m) \int \Psi_m^* \Psi_n dV = 0. \quad (2.15)$$

Оскільки за умовою спектр невироджений і стани різні, то  $A_n \neq A_m$ . Отже, щоб рівність (2.15) виконувалася, інтеграл повинен дорівнювати нулю:

$$\int \Psi_m^* \Psi_n dV = 0. \quad (2.16)$$

Це і є умова ортогональності. А якщо  $A_n = A_m$ , ( $n = m$ ), то умова (2.15) виконується автоматично, а інтеграл має бути нормований на 1.

$$\int \Psi_m^* \Psi_n dV = 1. \quad (2.17)$$

Об'єднуючи умови (2.16) та (2.17), ми приходимо до компактного запису властивості ортонормованості:

$$\int \Psi_m^* \Psi_n dV = \delta_{mn}, \quad (2.18)$$

де  $\delta_{mn}$  — символ Кронекера.

Звідси випливає ще один висновок: власні функції ермітового оператора утворюють повний ортонормований набір (базис). Це означає, що будь-який довільний стан  $\Phi$  можна розкласти за цими функціями, як вектор за ортами

$$\Phi = \sum_n c_n \Psi_n, \quad (2.18)$$

де коефіцієнти розкладу  $c_n$  мають чіткий зміст — це амплітуди ймовірності отримати значення  $A_n$  при вимірюванні. Без властивості ортогональності такий розклад був би математично неможливим, а квантова механіка втратила б свою статистичну прозорість.

### 2.3. Співвідношення невизначеностей

Ми підійшли до одного з найбільш фундаментальних і водночас найбільш «незручних» для класичного розуму розділів квантової теорії. Якщо раніше ми з'ясували, що стани описуються функціями, а величини —

операторами, то тепер ми побачимо, як сама структура цих операторів накладає жорсткі межі на наше пізнання природи.

У класичній фізиці ми можемо одночасно знати координату частинки та її імпульс. У квантовій механіці можливість одночасного існування точних значень двох величин  $A$  та  $B$  залежить від того, чи «співпрацюють» їхні оператори. Для перевірки цієї «співпраці» вводиться поняття комутатора:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (2.19)$$

Якщо  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , то кажуть, що оператори комутують. Математично це означає, що порядок дій не має значення. Фізичним наслідком є те, що ці *оператори мають спільний набір власних функцій*. Це означає, що система може перебувати у стані, де і величина  $A$ , і величина  $B$  мають чітко визначені значення одночасно. Доведемо це.

Розглянемо спочатку випадок не виродженого спектра оператора  $\hat{A}$ . Нехай  $\Psi_n$  — повна система його власних функцій, а  $A_n$  — відповідні власні значення:

$$\hat{A}\Psi_n = A_n\Psi_n. \quad (2.20)$$

За умовою теореми оператори комутують, тобто  $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$  або  $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ . Подіємо оператором  $\hat{B}$  на обидві частини рівняння (2.20):

$$\hat{B}(\hat{A}\Psi_n) = \hat{B}(A_n\Psi_n).$$

Використовуючи комутативність у лівій частині та лінійність оператора у правій, отримуємо:

$$\hat{A}(\hat{B}\Psi_n) = A_n(\hat{B}\Psi_n). \quad (2.21)$$

Рівняння (2.21) означає, що функція  $\Phi = \hat{B}\Psi_n$  також є власною функцією оператора  $\hat{A}$ , яка відповідає тому самому власному значенню  $A_n$ . Оскільки ми припустили, що спектр оператора  $\hat{A}$  не вироджений, то кожному власному значенню відповідає лише одна власна функція (з

точністю до сталого множника). Отже, функція  $\Phi = \hat{B}\Psi_n$  повинна бути пропорційною  $\Psi_n$ :

$$\hat{B}\Psi_n = B_n\Psi_n,$$

де  $B_n$  — деяке число. Це рівняння є не що інше, як рівняння на власні значення оператора  $\hat{B}$ . Таким чином, функція  $\Psi_n$  одночасно є власною функцією обох операторів, що і треба було довести.

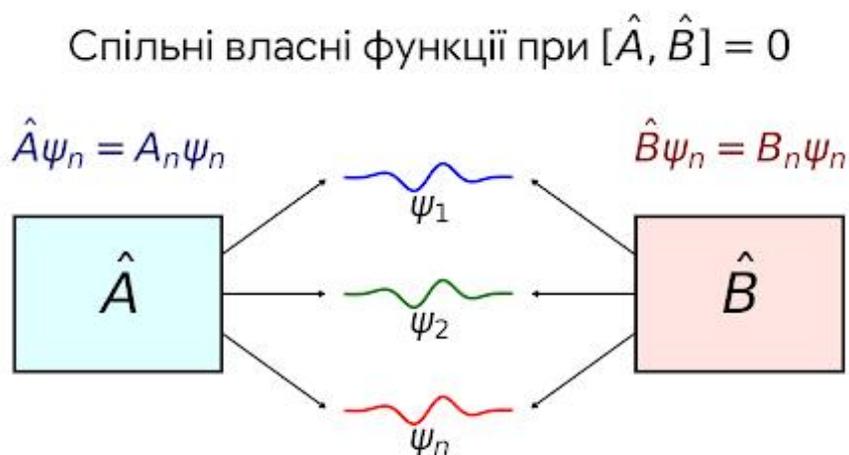


Рисунок 2.2. Спільні власні функції комутуючих операторів.

Що ж відбувається, коли  $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ ? У такому разі спільного набору власних функцій не існує. Якщо ми точно виміряємо величину  $A$  (перевівши систему у власний стан оператора  $\hat{A}$ , ми неминуче «зруйнуємо» визначеність величини  $B$ , і навпаки. Найважливішим прикладом є комутатор координати та імпульсу. Обчислимо його дію на довільну функцію  $\Psi$ :

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}_x] \Psi &= (x(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) - (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})x) \Psi = \\ &= -i\hbar (x \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial (x\Psi)}{\partial x}) = -i\hbar (x \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi - x \frac{\partial \Psi}{\partial x}) = i\hbar \Psi. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Отже, канонічне комутаційне співвідношення має вигляд:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \quad (2.22')$$

Саме цей множник  $\hbar$  є причиною того, що ми не можемо побудувати класичну траєкторію для електрона.

Тепер введемо загальну математичну межу точності для двох некомутуючих ермітових операторів  $\hat{A}$  та  $\hat{B}$ .

Введемо оператори відхилення від середнього:  $\Delta \hat{A} = \hat{A} - \langle A \rangle$  та  $\Delta \hat{B} = \hat{B} - \langle B \rangle$ . Зауважимо, що  $[\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]$ .

Розглянемо інтеграл від квадрата модуля функції  $(\lambda \Delta \hat{A} - i \Delta \hat{B}) \Psi$ , де  $\lambda$  — довільне дійсне число. Оскільки інтеграл від квадрата модуля завжди невід'ємний:

$$I(\lambda) = \int |(\lambda \Delta \hat{A} - i \Delta \hat{B}) \Psi|^2 dV \geq 0. \quad (2.23)$$

Розкриваючи дужки через ермітовість операторів, отримуємо квадратний тричлен відносно  $\lambda$ :

$$\lambda^2 \langle \Delta \hat{A}^2 \rangle + \lambda \langle i [\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}] \rangle + \langle \Delta \hat{B}^2 \rangle \geq 0. \quad (2.24)$$

Щоб цей вираз був невід'ємним для будь-якого  $\lambda$ , його дискримінант повинен бути меншим або дорівнювати нулю. Це приводить нас до нерівності:

$$\langle \Delta \hat{A}^2 \rangle \langle \Delta \hat{B}^2 \rangle \geq \frac{1}{4} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|^2. \quad (2.25)$$

Це і є загальне співвідношення невизначеностей Гайзенберга.

Для прикладу проілюструємо це співвідношення для операторів координати та імпульсу. Підставимо у загальну формулу (2.25) значення комутатора для координати та імпульсу з рівняння (2.22'):

$$\langle \Delta x^2 \rangle \langle \Delta p_x^2 \rangle \geq \frac{1}{4} |i \hbar|^2 = \frac{\hbar^2}{4}. \quad (2.26)$$

Тобто якщо ми стискаємо хвильовий пакет у просторі ( $\Delta x \rightarrow 0$ ), він неминуче «вибухає» в імпульсному ( $\Delta p_x \rightarrow \infty$ ) (рисунок 2.3). Частинка у квантовому світі не може «застигнути» в точці, оскільки це означало б

нескінченний імпульс  $i$ , відповідно, нескінченну енергію. Це і є запорукою того, що електрони не падають на ядра атомів.

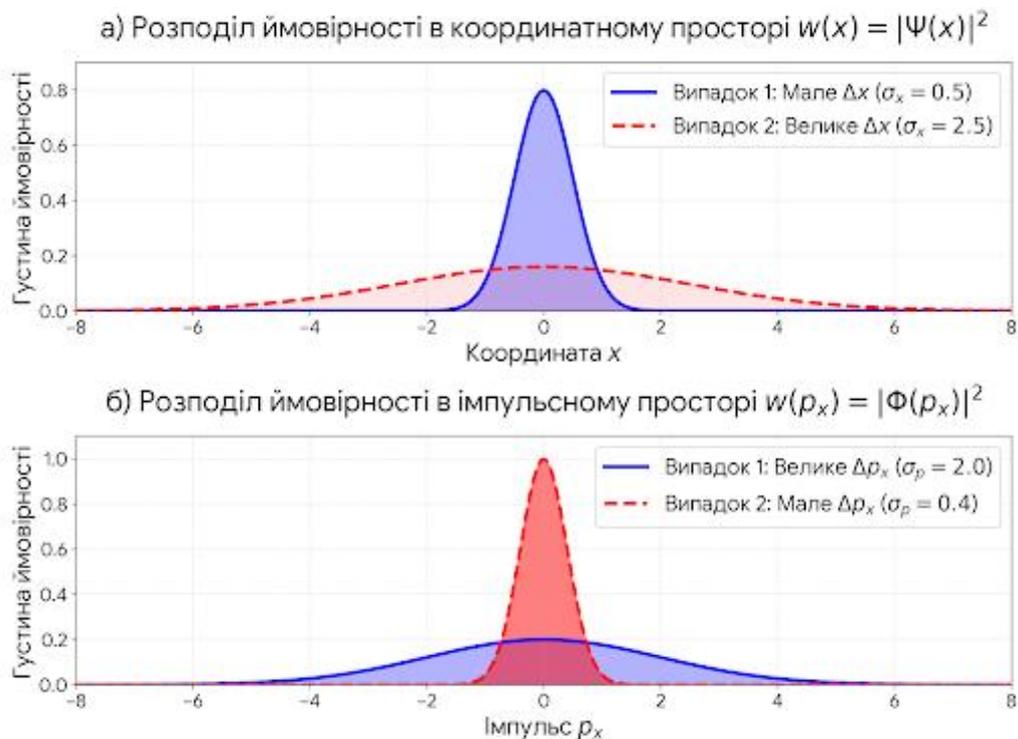


Рисунок 2.3. Візуалізація співвідношення невизначеностей Гейзенберга.

На рисунку 2.3 подано візуальну демонстрацію фундаментального принципу: ми не можемо одночасно "стиснути" хвильовий пакет і в координатному, і в імпульсному просторі. Верхній графік (а) показує густину ймовірності в координатному просторі. Нижній графік (б): показує відповідну густину ймовірності в імпульсному просторі.

Зверніть увагу, що знак " $\geq$ " в (2.26) означає, що  $\hbar^2$  — це мінімально можливий добуток невизначеностей. Він досягається лише для особливого виду функцій — так званих гаусових хвильових пакетів. Для будь-якої іншої форми функції розкид буде ще більшим.

## Тема 3. Рівняння Шредінгера і закон збереження ймовірності

У попередніх розділах ми з'ясували, що стан квантової системи повністю описується хвильовою функцією, а фізичні величини представлені відповідними операторами. Проте досі наш опис був «кінематичним»: ми розглядали властивості системи у фіксований момент часу. Центральним завданням фізики є опис еволюції системи. У квантовій механіці роль другого закону Ньютона відіграє рівняння Шредінгера, яке визначає, як змінюється стан частинки під дією зовнішніх сил.

### 3.1. Хвильове рівняння

Рівняння Шредінгера не можна вивести зі законів класичної механіки, подібно до того, як рівняння Максвелла не виводяться з механіки Ньютона. Воно є основним постулатом теорії. Проте ми можемо прийти до його вигляду, використовуючи принцип відповідності та властивості хвиль де Бройля.

Розглянемо найпростіший випадок: вільну частинку з чітко визначеною енергією  $E$  та імпульсом  $\mathbf{p}$ . Згідно з ідеями де Бройля, такій частинці відповідає плоска монохроматична хвиля:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)\right]. \quad (3.1)$$

Знайдемо, як пов'язані між собою часова та просторова похідні цієї функції.

Похідна за часом від  $\Psi$  дає нам значення енергії:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{-iE}{\hbar} \Psi.$$

Помноживши обидві частини на  $i\hbar$ , отримуємо:

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E \Psi. \quad (3.2)$$

Оператор набла  $\nabla$ , діючи на  $\Psi$ , «витає» значення імпульсу:

$$\nabla \Psi = \frac{i \mathbf{p}}{\hbar} \Psi.$$

Щоб отримати квадрат імпульсу, який входить у вираз для енергії, візьмемо другу похідну (оператор Лапласа):

$$-\hbar^2 \nabla^2 \Psi = \mathbf{p}^2 \Psi. \quad (3.3)$$

У нерелятивістській класичній механіці повна енергія частинки  $E$  у потенціальному полі  $U(\mathbf{r}, t)$  пов'язана з її імпульсом співвідношенням:

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}, t). \quad (3.4)$$

Використаємо формальну заміну фізичних величин їхніми діями (операторами) на хвильову функцію, яку ми отримали в пунктах 1 та 2. Підставимо вирази (3.2) та (3.3) у класичну рівність (3.4):

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}, t) \right) \Psi. \quad (3.5)$$

Це і є *часове рівняння Шредінгера*. Вираз у дужках є оператором Гамільтона  $\hat{H}$ . Таким чином, рівняння (3.5) можна записати у стислому операторному вигляді:

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi. \quad (3.6)$$

Хоча ми «вивели» це рівняння для плоскої хвилі (вільної частинки), його фундаментальна сила полягає в тому, що воно справедливе для будь-якої потенціальної енергії  $U$  та будь-якої хвильової функції.

Перший порядок за часом означає, що хвильова функція у майбутньому повністю визначається її значенням у початковий момент часу. Квантова механіка є детерміністичною щодо еволюції хвилі. Наявність уявної одиниці  $i$  в рівнянні (3.6) не є математичною зручністю.

Це фізична необхідність. Саме вона забезпечує те, що розв'язки мають хвильовий характер (осцилюють), а не просто затухають, як у рівнянні теплопровідності. Також рівняння показує, що саме оператор повної енергії  $\hat{H}$ . «відповідає» за те, як стан системи змінюється з плином часу.

Зауважимо те, що рівняння (3.5) чи (3.6) є нерелятивістським. Це рівняння не симетричне за часом і координатами (перша похідна за  $t$  і друга за  $\mathbf{r}$ ). Це наслідок класичного виразу (3.4), де  $E \sim \mathbf{p}^2$ , і для релятивістських швидкостей нам знадобилося б рівняння Дірака або Клейна-Гордона.

### 3.2. Стаціонарні стани

У “житті” будь-якої динамічної системи особливе місце посідають стани, де основні характеристики залишаються незмінними протягом часу. У класичній механіці це положення рівноваги або сталі орбіти. У квантовому світі, де все підпорядковано ймовірності, такими станами є стаціонарні стани.

Якщо зовнішні умови, у яких перебуває частинка, не змінюються з часом, тобто потенціальна енергія залежить лише від координат  $U = U(\mathbf{r})$ , то гамільтоніан системи  $\hat{H}$ . також не залежить від часу. У такому разі еволюція системи набуває спрощеного, гармонічного характеру.

Будемо шукати розв'язок часового рівняння Шредінгера у вигляді добутку двох функцій — одна залежить лише від координат, інша — лише від часу:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \phi(t). \quad (3.7)$$

Підставимо цей вираз у загальне рівняння (3.6):

$$i \hbar \psi(\mathbf{r}) \frac{d \phi(t)}{dt} = \phi(t) \hat{H} \psi(\mathbf{r}).$$

Розділимо обидві частини на добуток  $\psi(\mathbf{r}) \phi(t)$ :

$$\frac{i\hbar}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \hat{H} \psi(\mathbf{r}) \equiv E. \quad (3.8)$$

В останній рівності ліва частина залежить тільки від часу, а права — тільки від  $\mathbf{r}$ . Це можливо лише тоді, коли обидві частини дорівнюють одній і тій самій константі. Оскільки оператор  $\hat{H}$  відповідає енергії, позначимо цю константу як  $E$ . З правої частини ми отримуємо рівняння, яке не містить часу:

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (3.9)$$

Це стаціонарне рівняння Шредінгера. Це задача на власні значення оператора Гамільтона. Розв'язуючи його, ми знаходимо  $E_n$  — спектр дозволених значень енергії системи та  $\psi(\mathbf{r})$  — відповідні власні функції (стаціонарні стани).

З лівої частини рівності (3.14) ми отримуємо просте диференціальне рівняння для часової частини:

$$\frac{d\phi}{\phi} = \frac{-iE}{\hbar} dt \quad \Rightarrow \quad \phi(t) = C \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right). \quad (3.10)$$

Отже, повна хвильова функція стаціонарного стану має вигляд:

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) \exp\left(\frac{-iE_n t}{\hbar}\right). \quad (3.11)$$

Чому ці стани називаються стаціонарними, якщо хвильова функція (3.11) все ж таки містить час у показнику експоненти? Річ у тім, що всі фізично спостережувані величини в таких станах не залежать від часу. Наприклад, густина ймовірності:

$$w(\mathbf{r}, t) = |\Psi_n(\mathbf{r}, t)|^2 = \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) = |\psi_n(\mathbf{r})|^2. \quad (3.12)$$

Тобто ймовірність знайти частинку в певній точці простору є сталою.

Для будь-якого оператора  $\hat{A}$ , що явно не залежить від часу, середнє значення  $\langle A \rangle$  у стаціонарному стані буде незмінним, оскільки часові експоненти при множенні дають одиницю. Також у стаціонарному стані енергія системи має точне значення  $E_n$ .

Звідси важливий висновок, що стаціонарні стани описують «завмерлу» динаміку. Частинка в такому стані ніби перебуває в динамічній рівновазі з полем. Саме в таких станах електрони «живуть» на орбітах в атомах, не випромінюючи енергію (що було б неможливо в класичній електродинаміці).

### 3.3. Рівняння неперервності

У класичній фізиці ми звикли до законів збереження маси та заряду: речовина не може просто зникнути в одному місці, не з'явившись в іншому. У квантовій механіці роль такої «речовини» відіграє ймовірність. Зауважимо, що рівняння неперервності — це математичний доказ того, що квантовий світ не є хаотичним: ймовірність у ньому «тече», як нестислива рідина, підпорядковуючись строгому закону збереження.

*Закон збереження ймовірності стверджує:* якщо ймовірність знаходження частинки в певному об'ємі  $V$  зменшується, то це може статися лише через те, що потік ймовірності «витікає» через поверхню, яка обмежує цей об'єм. Тримаємо це математично.

Розглянемо часову зміну густини ймовірності  $w(\mathbf{r}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)$ . Для цього знайдемо її похідну за часом:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}(\Psi^* \Psi) = \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (3.13)$$

Щоб знайти похідні частинні похідні від хвильової функції на комплексно спряженої хвильової функції по часу, скористаємося часовим рівнянням Шредингера та спряженим до нього:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U \Psi, \quad (3.14)$$

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^* + U \Psi^*. \quad (3.15)$$

З рівнянь (3.14) і (3.15) виразимо похідні від хвильової функції по часу та підставимо їх у (3.13). Оскільки потенціальна енергія  $U$  є дійсною величиною, доданки з  $U$  взаємно знищуються. Після групування отримаємо:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*). \quad (3.16)$$

Використовуючи векторну тотожність

$$\operatorname{div}(f \nabla g - g \nabla f) = f \nabla^2 g - g \nabla^2 f,$$

ми можемо переписати праву частину через дивергенцію:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\nabla \cdot \left[ \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \right]. \quad (3.17)$$

Вираз у квадратних дужках має розмірність [ймовірність] / ([площа] [час]) і позначається як *вектор густини потоку ймовірності*  $\mathbf{j}$ :

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*). \quad (3.18)$$

Застосовуючи це позначення до (3.17), отримуємо *рівняння неперервності у диференціальній формі*:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \quad (3.19)$$

Це рівняння неперервності має глибокий фізичний зміст і кілька критично важливих наслідків:

1. Локальний закон збереження. Ймовірність не може «телепортуватися». Якщо вона зникає в одній точці простору, вона обов'язково повинна пройти через сусідні точки у вигляді потоку  $\mathbf{j}$ .

2. Глобальне збереження нормування. Якщо ми проінтегруємо рівняння (3.19) по всьому простору і застосуємо теорему Гаусса, ми побачимо, що

$$\frac{d}{dt} \int w dV = - \int \operatorname{div} \mathbf{j} dV = - \oint_S \mathbf{j} d\mathbf{S} = 0. \quad (3.20)$$

Оскільки для зв'язаних станів хвильова функція на нескінченності прямує до нуля, потік через віддалену поверхню зникає. Це доводить, що якщо хвильова функція була нормована на одиницю в початковий момент часу, вона залишатиметься нормованою завжди.

3. Стаціонарні стани. У стаціонарних станах  $\frac{\partial w}{\partial t} = 0$ , а отже,  $\text{div } \mathbf{j} = 0$ . Це означає, що потік ймовірності в таких станах «зациклений» або постійний, як течія води в замкненій трубі.

4. Потік і фаза. Якщо представити функцію у вигляді  $\Psi = \sqrt{w} e^{iS/\hbar}$ , то потік  $\mathbf{j} = w \frac{\nabla S}{m}$ . Це показує, що потік імовірності спрямований туди, де швидше за все змінюється фаза хвильової функції.

Зверніть увагу, що якщо хвильова функція  $\Psi$  є чисто дійсною (з точністю до загальної фази), то  $\mathbf{j} = 0$ . Тобто в станах, що описуються дійсними функціями, "рух" ймовірності відсутній. Саме тому плоска хвиля де Бройля обов'язково є комплексною — інакше вона не могла б описувати рух частинки з імпульсом.

## Тема 4. Найпростіші задачі квантової механіки

Ми “озброїлися” математичним апаратом та з’ясували фундаментальні закони еволюції квантових станів. Тепер настав час перейти від абстрактних операторів до розв’язання конкретних фізичних задач, які дозволять нам «побачити» квантову механіку в дії. У цьому розділі ми розглянемо ідеалізовані одновимірні моделі, зокрема рух частинки у потенціальних ямах та проходження крізь класично непрохідні бар’єри. Саме ці прості, на перший погляд, моделі закладають основу для розуміння таких складних явищ, як спектри випромінювання атомів, робота сучасних напівпровідникових приладів та механізми альфа-розпаду ядер.

### 4.1. Частинка в потенціальній ямі

Це класична задача, яка вперше демонструє нам «квантування» у всій його красі. Тут ми побачимо, як просте обмеження руху частинки в просторі призводить до того, що її енергія перестає бути неперервною і перетворюється на набір дискретних рівнів. Саме ця модель є ключем до розуміння того, чому атоми мають лінійчасті спектри.

Розглянемо частинку масою  $m$ , яка може вільно рухатися лише вздовж осі  $x$  в інтервалі від  $0$  до  $L$ . Поза цим інтервалом потенціальна енергія частинки нескінченно велика, що робить її перебування там неможливим.

Потенціальна енергія системи задається так:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < L, \\ \infty, & x \leq 0, x \geq L. \end{cases} \quad (4.1)$$

Оскільки потенціальна енергія не залежить від часу, ми розв’язуємо стаціонарне рівняння

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

Поза ямою ( $x \leq 0$ ,  $x \geq L$ )  $U = \infty$ , тому єдиним фізично прийнятним розв'язком є  $\psi(x) = 0$ . Частинка не може проникнути крізь нескінченно високий бар'єр.

В межах ями ( $0 < x < L$ )  $U = 0$ , і рівняння набуває вигляду:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + k^2 \psi = 0, \quad \text{де} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (4.3)$$

Загальний розв'язок цього лінійного диференціального рівняння другого порядку має вигляд:

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx). \quad (4.4)$$

Хвильова функція повинна бути неперервною. А поза ямою вона дорівнює нулю, то і на межах вона має занулятися (бо частина не проникає через бар'єр):

Умова  $\psi(0) = 0$ :  $A \sin(0) + B \cos(0) = 0 \rightarrow B = 0$ . Тоді

$$\psi(x) = A \sin(kx). \quad (4.5)$$

Умова  $\psi(L) = 0$ :  $A \sin(kL) = 0$ .

Оскільки  $A \neq 0$  (інакше частинки просто не існує), то  $\sin(kL) = 0$ . Це можливо лише тоді, коли  $kL$  набуває значень, кратних  $\pi$ :

$$k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.6)$$

Підставляючи вираз для  $k_n$  (4.4) у визначення  $k^2$  з рівняння (4.3), отримуємо спектр дозволених значень енергії:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m L^2}. \quad (4.7)$$

Число  $n$  називається головним квантовим числом. Важливо:  $n=0$  не підходить, бо тоді  $\psi(x)=0$  усюди (тобто буде тривіальний випадок, який нас не цікавить). Математично розв'язки з від'ємними  $n$  існують, проте вони не

додають нам жодної нової фізичної інформації. Якщо у розв'язку (4.5) замінити  $k$  на (4.6) і поставити від'ємні  $n$ , то

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{-n\pi}{L}x\right) = -A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right).$$

А оскільки фізичний зміст має квадрат модуля хвильової функції, в результаті отримаємо те саме, як і з додатними  $n$ . Те саме і стосується енергії частинки, бо у формулу (4.7) входить  $n^2$ .

Використовуючи умову нормування

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = 1,$$

знаходимо константу  $A = (2/L)^{1/2}$ . Отже, власні функції мають вигляд:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right). \quad (4.8)$$

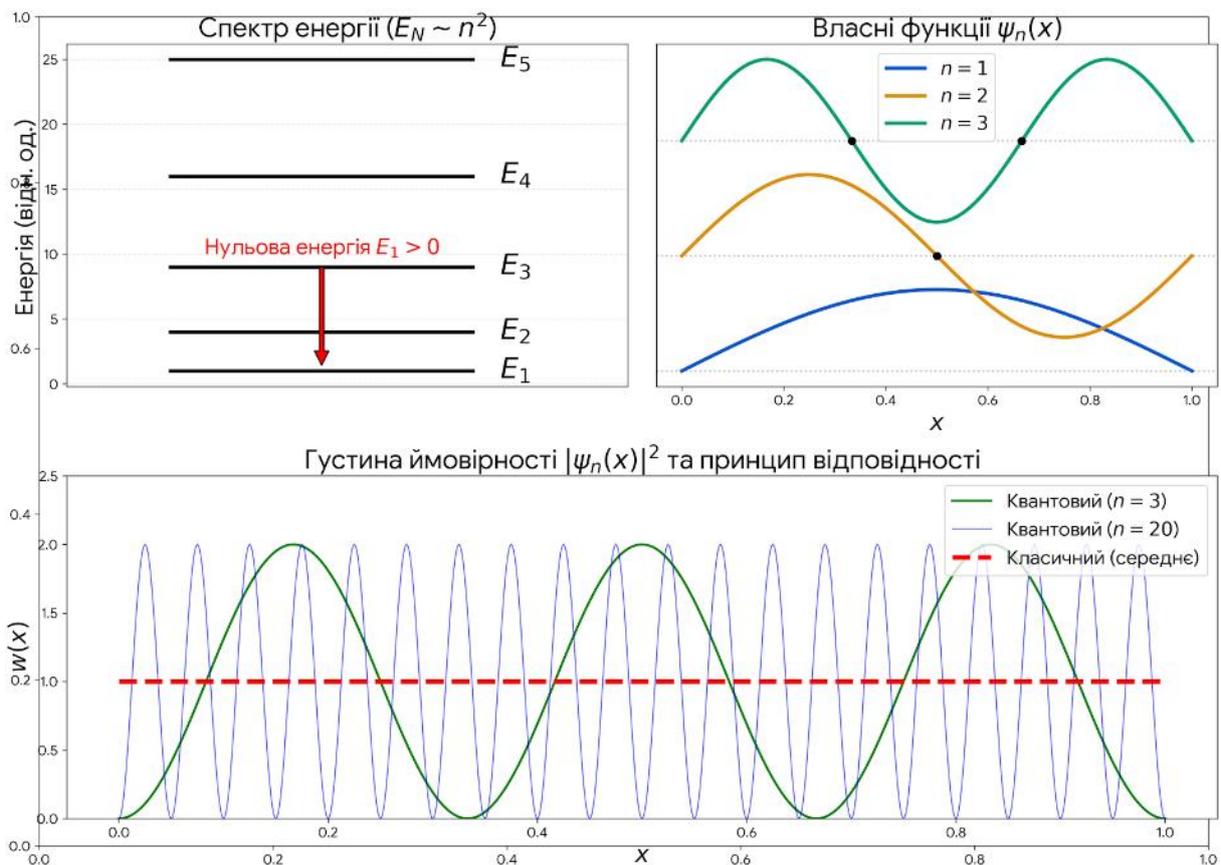


Рисунок 4.1. Енергетичний спектр та просторовий розподіл ймовірності для частинки в нескінченно глибокій потенціальній ямі.

Отже, аналізуючи результати задачі можна зробити такі висновки:

1. Енергія частинки може набувати лише певних значень. Крок між рівнями збільшується з ростом  $n$ .

2. Навіть на найнижчому рівні ( $n = 1$ ) енергія частинки не дорівнює нулю:  $E_1 = (\hbar^2 \pi^2)/(2m L^2)$ . Це нульова енергія, яка є прямим наслідком співвідношення невизначеностей: обмежена в просторі частинка не може мати нульовий імпульс.

3. Хвильова функція  $\psi_n$  має  $(n - 1)$  вузлів (точок, де ймовірність знайти частинку дорівнює нулю).

4. При дуже великих  $n$  густина ймовірності  $|\psi_n|^2$  так часто осцилює, що в середньому стає рівномірною по всій ямі, що узгоджується з класичною механікою.

## 4.2. Тунелювання крізь бар'єри

Розглянемо рух частинки масою  $m$  у полі потенціального бар'єра висотою

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \quad (\text{Область I}) \\ U_0, & 0 \leq x \leq a \quad (\text{Область II}) \\ 0, & x > a \quad (\text{Область III}) \end{cases} \quad (4.5)$$

Для опису взаємодії частинки з бар'єром вводять два безрозмірні коефіцієнти, що базуються на густині потоку ймовірності  $j$ :

1. *Коефіцієнт відбиття*  $R$  як відношення потоку відбитих частинок до потоку тих, що падають:

$$R = \frac{|j_{refl}|}{|j_{inc}|}. \quad (4.6)$$

2. *Коефіцієнт проходження*  $D$  як відношення потоку частинок, що пройшли, до потоку тих, що падають:

$$D = \frac{|\mathbf{j}_{trans}|}{|\mathbf{j}_{inc}|}. \quad (4.7)$$

Згідно із законом збереження ймовірності (рівняння неперервності), сума цих коефіцієнтів завжди дорівнює одиниці:

$$D + T = 1. \quad (4.8)$$

Спершу розглянемо випадок коли енергія більша від максимальної висоти бар'єру ( $E > U_0$ ), тобто *надбар'єрне проходження частинки*.

#### 4.2.1. Надбар'єрне проходження частинки

Запишемо розв'язки стаціонарного рівняння Шредінгера для трьох областей:

1. Область I ( $x < 0$ ),  $U = 0$ .

$$\psi_I(x) = A \exp(ik_1 x) + B \exp(-ik_1 x), \quad \text{де} \quad k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (4.9)$$

Тут  $A$  — амплітуда падаючої хвилі,  $B$  — амплітуда відбитої.

2. Область II ( $0 \leq x \leq a$ ),  $U = U_0$ .

$$\psi_{II}(x) = C \exp(ik_2 x) + G \exp(-ik_2 x), \quad \text{де} \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - U_0)}}{\hbar}. \quad (4.10)$$

У середині бар'єра хвиля поширюється з меншим хвильовим числом  $k_2 < k_1$ .

3. Область III ( $x > a$ ),  $U = 0$ .

$$\psi_{III}(x) = F \exp(ik_1 x). \quad (4.11)$$

У цій області існує лише хвиля, що пройшла крізь бар'єр.

Використаємо ці розв'язки, щоб отримати потоки  $\mathbf{j}_{refl}, \mathbf{j}_{incl}, \mathbf{j}_{trans}$ . Нагадаємо загальну формулу (3.18) для густини потоку ймовірності в одновимірному випадку, яку ми вивели в параграфі 3.3. В одновимірному випадку вона набуде вигляду:

$$j = \frac{\hbar}{2mi} \left( \psi^* \frac{d\psi}{dx} - \psi \frac{d\psi^*}{dx} \right). \quad (4.12)$$

Розглянемо падаючу хвилю (4.9) з області I (функцію, що стоїть перед коефіцієнтом A):

$$\psi_{inc} = A \exp(ik_1 x).$$

Нам також потрібна комплексно спряжена функція

$$\psi_{inc}^* = A^* \exp(-ik_1 x).$$

Обчислимо похідні згідно з (4.12).

$$\begin{aligned} \frac{d \psi_{inc}}{dx} &= ik_1 A \exp(ik_1 x) = ik_1 \psi_{inc}, \\ \frac{d \psi_{inc}^*}{dx} &= -ik_1 A^* \exp(-ik_1 x) = -ik_1 \psi_{inc}^*. \end{aligned}$$

Тепер підставимо ці компоненти у (4.12):

$$j_{inc} = \frac{\hbar}{2mi} [(A^* \exp(-ik_1 x)) \cdot (ik_1 A \exp(ik_1 x)) - (A \exp(ik_1 x)) \cdot (-ik_1 A^* \exp(-ik_1 x))].$$

Зауважимо, що  $\exp(-ik_1 x) \cdot \exp(ik_1 x) = 1$ , а  $A^* A = |A|^2$ . Тоді вираз спрощується до:

$$j_{inc} = \frac{\hbar}{2mi} (2ik_1 |A|^2) = \frac{\hbar k_1}{m} |A|^2. \quad (4.13)$$

Для відбитого потоку  $j_{refl}$  похідна дасть  $-ik_1$ , що призведе до появи знака мінус:

$$j_{refl} = -(\hbar k_1 / m) |B|^2. \quad (4.14)$$

Щоб знайти  $j_{trans}$  використаємо функцію  $\psi_{III}(x)$  з (4.11). Аналогічні обчислення дають:

$$j_{trans} = \frac{\hbar k_1}{m} |F|^2. \quad (4.15)$$

Далі, використовуючи формули (4.6) і (4.7) та (4.13) — (4.15), знаходимо коефіцієнти прозорості та відбивання безпосередньо:

$$R = \frac{|j_{refl}|}{|j_{inc}|} = \frac{|B|^2}{|A|^2}, \quad (4.16)$$

$$D = \frac{|j_{trans}|}{|j_{inc}|} = \frac{|F|^2}{|A|^2}. \quad (4.17)$$

Для знаходження відношення амплітуд  $b = B/A$  та  $f = F/A$  використаємо умови неперервності хвильової функції та її першої похідної на межах бар'єра:

$$\begin{aligned} \psi_I(x)|_{x=0} &= \psi_{II}(x)|_{x=0}, \\ \frac{d\psi_I(x)}{dx}|_{x=0} &= \frac{d\psi_{II}(x)}{dx}|_{x=0}, \\ \psi_{II}(x)|_{x=a} &= \psi_{III}(x)|_{x=a}, \\ \frac{d\psi_{II}(x)}{dx}|_{x=a} &= \frac{d\psi_{III}(x)}{dx}|_{x=a}. \end{aligned}$$

У результаті отримаємо:

$$\begin{aligned} A+B &= C+G, \\ ik_1(A-B) &= ik_2(C-G), \\ C \exp(ik_2 a) + G \exp(-ik_2 a) &= F \exp(ik_1 a), \\ ik_2(C \exp(ik_2 a) - G \exp(-ik_2 a)) &= ik_1 F \exp(ik_1 a). \end{aligned} \quad (4.12)$$

Оскільки нам треба відношення, то поділимо рівняння (4.12) на  $A$  і введемо позначення  $C/A = c$ ,  $G/A = g$ :

$$\begin{aligned} 1+b &= c+g, \\ 1-b &= k_2/k_1(c-g), \\ c \exp(ik_2 a) + g \exp(-ik_2 a) &= f \exp(ik_1 a), \\ c \exp(ik_2 a) - g \exp(-ik_2 a) &= k_1/k_2 f \exp(ik_1 a). \end{aligned} \quad (4.13)$$

Додамо і віднімемо третє і четверте рівняння (4.13). Отримаємо:

$$\begin{aligned} c &= \frac{f}{2} \exp(i(k_1 - k_2)a) \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right), \\ g &= \frac{f}{2} \exp(i(k_1 + k_2)a) \left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right). \end{aligned}$$

Тепер підставимо вирази для  $c$  та  $g$  у комбінацію перших двох рівнянь (4.13). Додамо (1) та (2), щоб виключити  $b$ :

$$2 = c(1 + k_2/k_1) + g(1 - k_2/k_1).$$

Сюди підставимо значення  $g$  і  $c$ :

$$2 = \frac{f}{2} \exp(ik_1 a) \left[ \exp(-ik_2 a) \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right) \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) + \exp(ik_2 a) \left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right) \left(1 - \frac{k_2}{k_1}\right) \right].$$

Після розкриття дужок у квадратних дужках перегрупуємо все через  $\sin$  і  $\cos$  (використовуючи формули Ейлера):

$$f = \frac{\exp(-ik_1 a)}{\cos(k_2 a) - i \frac{k_1^2 + k_2^2}{2k_1 k_2} \sin(k_2 a)}. \quad (4.14)$$

Враховуючи формулу (4.17), коефіцієнт прозорості бар'єру набуде вигляду:

$$D = |f|^2 = f \cdot f^* = \frac{1}{\cos^2(k_2 a) + \alpha^2 \sin^2(k_2 a)}, \quad (4.15)$$

де

$$\alpha = \frac{k_1^2 + k_2^2}{2k_1 k_2}. \quad (4.16)$$

Коефіцієнт відбивання буде

$$\begin{aligned} R = 1 - D &= \frac{1 - \cos^2(k_2 a) - \alpha^2 \sin^2(k_2 a)}{\cos^2(k_2 a) + \alpha^2 \sin^2(k_2 a)} = \frac{\sin^2(k_2 a) - \alpha^2 \sin^2(k_2 a)}{\cos^2(k_2 a) + \alpha^2 \sin^2(k_2 a)} = \\ &= \frac{\sin^2(k_2 a)(1 - \alpha^2)}{\cos^2(k_2 a) + \alpha^2 \sin^2(k_2 a)} \end{aligned} \quad (4.17)$$

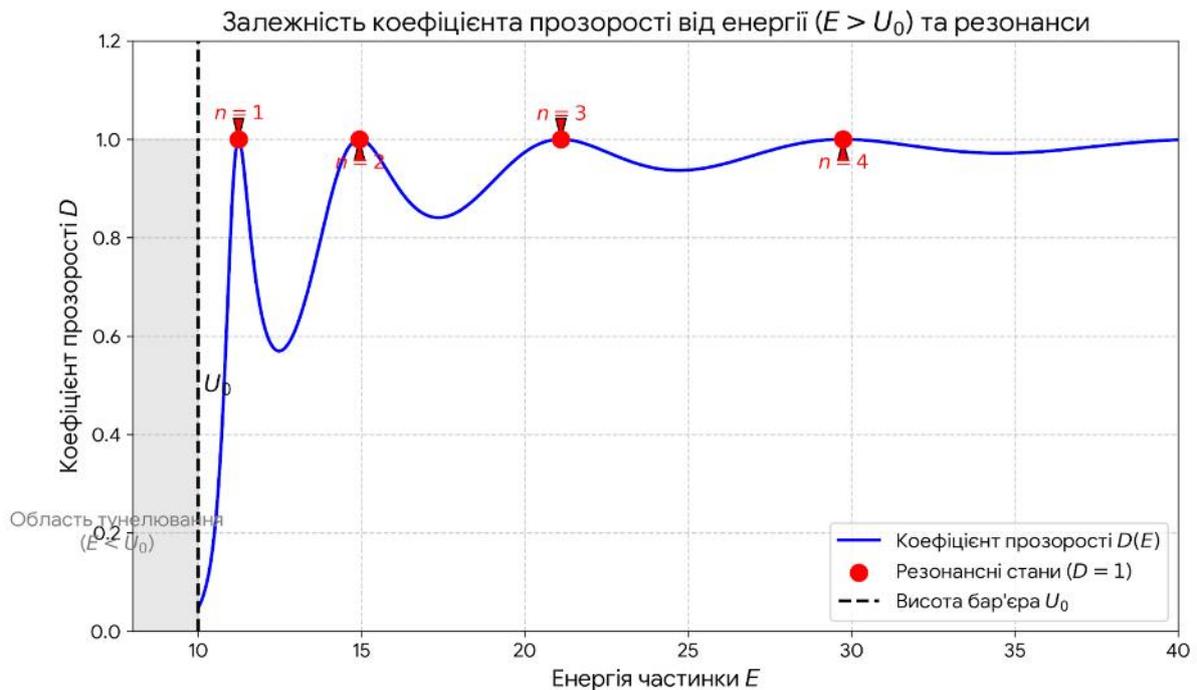
Цікавим є випадок, коли коефіцієнт прозорості дорівнює 1. Тоді коефіцієнт відбивання дорівнює нулю. Це можливо, якщо чисельник (4.17) дорівнює нулю:

$$\sin^2(k_2 a)(1 - \alpha^2) = 0.$$

Звідси  $\sin(k_2 a) = 0$ , бо  $1 - \alpha^2 \neq 0$  в силу (4.16). Далі враховуючи вигляд умови коли  $\sin$  може дорівнювати нулю і явний вираз для  $k_2$ , знаходимо

$$\frac{\sqrt{2m(E - U_0)}}{\hbar} a = \pi n \rightarrow E_n = U_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}. \quad (4.18)$$

Таким чином, ми бачимо, що коли частинка перебуває у станах, які мають енергію (4.18), тоді  $D = 1$  і  $R = 0$ , тобто частинка безперешкодно проходить через потенціальний бар'єр, наче його не існує. Такі стани називаються *резонансними*. Графічно залежність коефіцієнта прозорості від енергії подано на рисунку 4.1.



Рисунк 4.1. Залежність коефіцієнта прозорості  $D$  при надбар'єрному проходженні від енергії частинки.

Далі розглянемо випадок коли енергія менша від максимальної висоти бар'єру ( $E < U_0$ ), тобто *підбар'єрне проходження частинки*.

#### 4.2.2. Підбар'єрне проходження частинки. Тунельний ефект

Розглянемо випадок, коли енергія частинки  $E$  менша за висоту потенціального бар'єра  $U_0$  ( $E < U_0$ ). У класичній механіці така частинка обов'язково відіб'ється від бар'єра, оскільки її кінетична енергія всередині нього була б від'ємною. Проте у квантовій механіці ситуація інша.

Згадаймо вираз для хвильового числа всередині бар'єра (область II), який ми використовували раніше:  $k_2 = \sqrt{2m(E - U_0)}/\hbar$ . Оскільки  $E < U_0$ , вираз під коренем від'ємний. Представимо  $k_2$  як чисто уявну величину:

$$k_2 = i \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar} = i \kappa. \quad (4.19)$$

Тут  $\kappa$  (каппа) — це дійсний показник загасання, який визначає, наскільки швидко хвильова функція спадає всередині бар'єра.

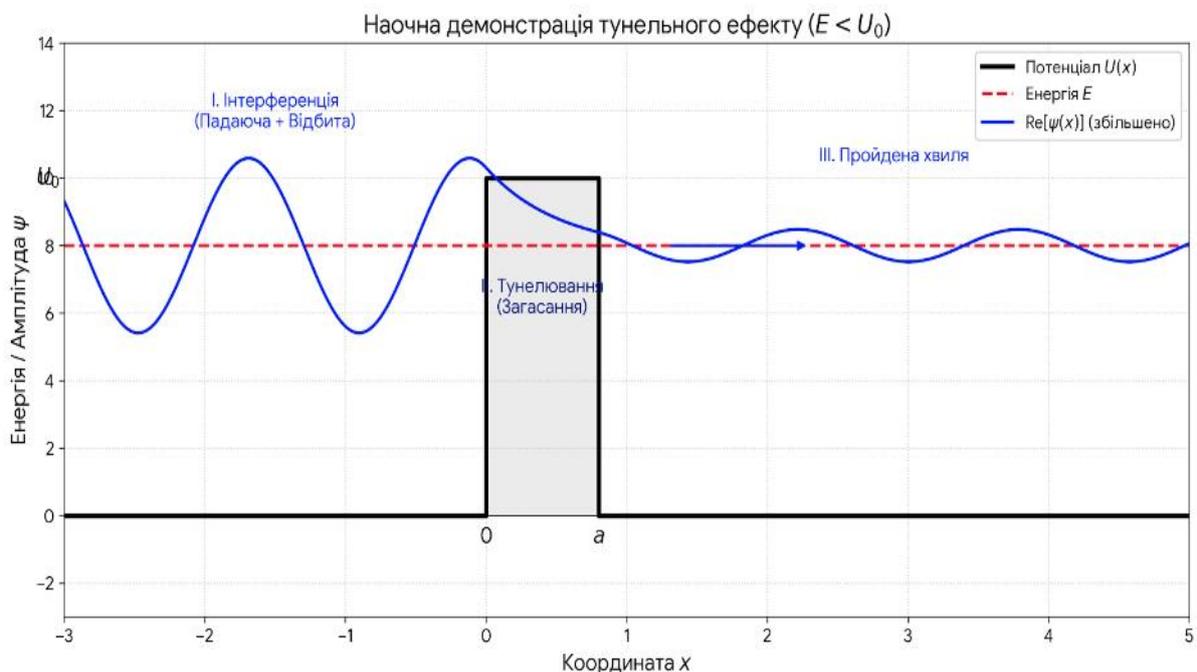


Рисунок 4.2. Тунелювання частинки крізь прямокутний потенціальний бар'єр ( $E < U_0$ ). На рисунку продемонстровано поведінку хвильової функції  $\psi(x)$ .

Нам не потрібно розв'язувати систему рівнянь заново. Скористаємося вже виведеною формулою (4.15) для  $D$  та виконаємо аналітичне продовження, замінивши  $k_2$  на  $i\kappa$ . При цьому слід врахувати формулу зв'язку між тригонометричним та гіперболічним синусом

$$\begin{aligned} \sin(k_2 a) &= \sin(i\kappa a) = i \sinh(\kappa a), \\ \cos(k_2 a) &= \cos(i\kappa a) = \cosh(\kappa a). \end{aligned}$$

Тоді квадрат синуса  $\sin^2(k_2 a) = (i \sinh(\kappa a))^2 = -\sinh^2(\kappa a)$ . І формула для коефіцієнта прозорості набуде вигляду:

$$D = \frac{1}{\cosh^2(\kappa a) + \beta^2 \sinh^2(\kappa a)}, \quad (4.20)$$

де

$$\beta^2 = \frac{(k_1^2 - \kappa^2)^2}{4 k_1^2 \kappa^2}.$$

Використаємо тотожність  $\cosh^2(\kappa a) = 1 + \sinh^2(\kappa a)$ . Тоді

$$D = \frac{1}{1 + \sinh^2(\kappa a) [1 + \beta^2]}. \quad (4.21)$$

У граничному випадку  $\kappa a \gg 1$  (широкий або високий бар'єр), функція  $\sinh(\kappa a) \approx 1/2 \exp(\kappa a)$ . Далі нехтуючи одиницею в знаменнику порівняно з величезною експонентою, отримуємо:

$$D = \frac{1}{1/4 \exp^2(2 \kappa a) [1 + \beta^2]} = \frac{4}{1 + \beta^2} \exp^2(-2 \kappa a) = D_0 \exp^2(-2 \kappa a). \quad (4.22)$$

Схематично бар'єр і хвильові функції подано на рисунку 4.2.

У реальних фізичних системах (наприклад, при альфа-розпаді атомних ядер) потенціальна енергія  $U(x)$  рідко буває прямокутною (рисунок 4.3). Проте, якщо бар'єр є достатньо «широким» та «високим» (так зване квазікласичне наближення), ми можемо використати метод розбиття. Уявімо довільний бар'єр  $U(x)$  як сукупність великої кількості дуже тонких прямокутних бар'єрів шириною  $dx$ . Для кожного такого елементарного проміжку ми вже знаємо коефіцієнт прозорості  $dD$ :

$$dD \approx \exp(-2 \kappa(x) dx),$$

де показник загасання тепер залежить від координати:

$$\kappa(x) = \sqrt{2m(U(x) - E)}/\hbar.$$

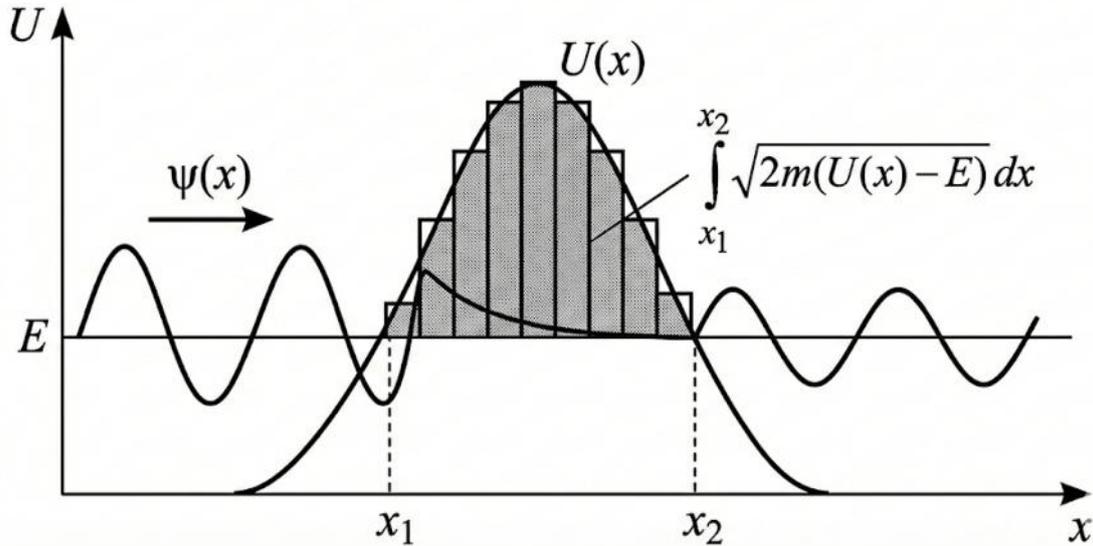


Рисунок 4.3. Квантове тунелювання через бар'єр довільної форми.

Оскільки проходження крізь кожен ділянку є незалежною подією, загальний коефіцієнт прозорості  $D$  дорівнює добутку прозоростей усіх елементарних ділянок:

$$D = dD_1 \cdot dD_2 \cdot dD_3 \dots = \prod \exp(-2 \kappa(x_i) dx),$$

то згідно з властивостями експоненти, добуток експонент дорівнює експоненті від суми їхніх показників:

$$D \approx \exp\left(-\sum 2 \kappa(x_i) dx\right).$$

Переходячи від суми до інтеграла за всією класично забороненою областю (від точки «входу»  $x_1$  до точки «виходу»  $x_2$ ), отримуємо:

$$D = D_0 \exp\left(-2 \int_{x_1}^{x_2} \kappa(x) dx\right). \quad (4.23)$$

Підставляючи вираз для  $\kappa(x)$ , отримуємо остаточну формулу для прозорості довільного бар'єра:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx\right). \quad (4.24)$$

У формулах (4.23), (4.25)  $x_1, x_2$  — це корені рівняння  $U(x) = E$ . У класичній механіці частинка мала б зупинитися в цих точках і повернути назад. Тому

ці точки часто називають ще точками повороту. У квантовій — саме інтеграл між ними визначає ймовірність «просочування».

Для бар'єрів складної форми розрахунок  $D_0$  є значно складнішим, ніж для прямокутного. Проте, оскільки основну роль відіграє експонента (яка може змінювати  $D$  на десятки порядків), у більшості задач  $D_0$  приймають рівним 1.

### 4.3. Гармонічний осцилятор

Модель гармонічного осцилятора займає виняткове місце в сучасній фізиці. Її важливість не обмежується лише описом вантажу на пружині чи маятника. Вона є універсальною мовою, якою природа описує стабільність.

Чому ми вивчаємо саме квадратичний потенціал? Відповідь криється в математиці рівноваги. Розглянемо частинку в довільному потенціальному полі  $U(x)$ , яка знаходиться в точці стійкої рівноваги  $x_0$ . Розкладемо функцію потенціальної енергії в ряд Тейлора поблизу цієї точки:

$$U(x) = U(x_0) + U'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}U''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots$$

Оскільки  $x_0$  — точка мінімуму, то за визначенням початок відліку можна обрати так, щоб  $U(x_0) = 0$ . Перша похідна (сила) у точці рівноваги дорівнює нулю  $U'(x_0) = 0$ . Таким чином, для малих відхилень від рівноваги будь-який потенціал (потенціальну енергію) можна наблизити квадратичною залежністю:

$$U(x) \approx \frac{k(x - x_0)^2}{2},$$

де  $k = U''(x_0)$  — жорсткість системи. Ввівши власну частоту коливань  $\omega = (k/m)^{1/2}$  та обираючи центр системи у точці  $x_0$ , ми отримуємо стандартний вигляд потенціалу осцилятора у гармонічному наближенні:

$$U(x) = \frac{m \omega^2 x^2}{2}. \quad (4.25)$$

Саме тому ця модель успішно описує коливання атомів у кристалічній ґратці, вібрації молекул і навіть стани квантованого електромагнітного поля (де роль координат і імпульсів відіграють напруженості полів).

У класичній фізиці осцилятор може мати будь-яку амплітуду коливань і, відповідно, будь-яку неперервну енергію  $E \geq 0$ . У стані спокою його енергія дорівнює точному нулю. У квантовій механіці ситуація дещо інакша.

Гамільтоніан одновимірного осцилятора має вигляд:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m \omega^2 \hat{x}^2}{2}. \quad (4.26)$$

Щоб позбутися громіздких сталих ( $m$ ,  $\omega$ ,  $\hbar$ ), введемо безрозмірну координату  $\xi$  та безрозмірний імпульс  $\hat{p}_\xi$ :

$$\xi = \frac{x}{x_0} = \sqrt{\frac{m \omega}{\hbar}} x, \quad (4.27)$$

$$\hat{p}_\xi = -i \frac{d}{d\xi}, \quad (4.28)$$

де масштаб довжини

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m \omega}}. \quad (4.29)$$

Тоді оператор енергії набуває вигляду:

$$\hat{H} = \frac{\hbar \omega}{2} (\hat{p}_\xi^2 + \xi^2). \quad (4.50)$$

Замість того, щоб розв'язувати рівняння Шредінгера в лоб, введемо лінійні комбінації координати та імпульсу — оператори “драбини”:

*Оператор знищення:*

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi + i \hat{p}_\xi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right). \quad (4.51)$$

*Оператор народження:*

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi - i\hat{P}_\xi) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right). \quad (4.52)$$

Головна властивість цих операторів — їхній комутатор, яка впливає з комутації оператора координати та імпульсу:

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = \hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} = 1. \quad (4.53)$$

Перемноживши ці оператори, ми можемо переписати Гамільтоніан (4.49) через оператор числа частинок  $\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a}$ :

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(\hat{N} + \frac{1}{2}\right). \quad (4.54)$$

Маючи гамільтоніан (4.54), виражений через оператори народження та знищення, визначимо енергію частинки. Щоб зрозуміти, як міняється енергія, нам знадобляться комутаційні співвідношення між  $\hat{N}$  та операторами  $\hat{a}^+, \hat{a}$ :

$$[\hat{N}, \hat{a}] = \hat{N}\hat{a} - \hat{a}\hat{N} = -\hat{a}, \quad [\hat{N}, \hat{a}^+] = \hat{N}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{N} = \hat{a}^+. \quad (4.55)$$

Запишемо рівняння Шредінгера:

$$\hbar\omega\left(\hat{N} + \frac{1}{2}\right)\psi = E\psi. \quad (4.56)$$

Подіємо на нього оператором знищення:

$$\hbar\omega\left(\hat{a}\hat{N} + \hat{a}\frac{1}{2}\right)\psi = E\hat{a}\psi.$$

Далі використаємо перше співвідношення (4.55) і отримаємо

$$\hbar\omega\left(\hat{N}\hat{a} + \hat{a} + \hat{a}\frac{1}{2}\right)\psi = E\hat{a}\psi$$

$$\hbar\omega\left(\hat{N} + \frac{1}{2}\right)\hat{a}\psi = (E - \hbar\omega)\hat{a}\psi.$$

Тобто ми отримали таке саме рівняння за структурою як і (4.56) тільки для функції  $\hat{a}\psi$  і енергії меншої на один квант  $(E - \hbar\omega)$ . Якщо на рівняння (4.56)  $n$  разів діяти оператором знищення, то отримаємо

$$\hbar \omega \left( \hat{N} + \frac{1}{2} \right) \hat{a}^n \psi = (E - n \hbar \omega) \hat{a}^n \psi.$$

Аналогічно якщо діяти оператором знищення, ми отримаємо

$$\hbar \omega \left( \hat{N} + \frac{1}{2} \right) \hat{a}^{+n} \psi = (E + n \hbar \omega) \hat{a}^{+n} \psi.$$

Таким чином енергія частини може змінювати на

$$\Delta E = n \hbar \omega. \quad (4.57)$$

Виникає питання а яка ж мінімальна енергія можлива? Для відповіді на це питання розглянемо основний стан частинки  $\psi_0$ , в якому енергія вже є мінімальною. Тоді рівняння Шредінгера набуде вигляду:

$$\hbar \omega \left( \hat{N} + \frac{1}{2} \right) \psi_0 = E \psi_0. \quad (4.58)$$

Подіємо на це рівняння оператором знищення. Однак відомо, що  $\psi_0$  вже найменша з усіх можливих функцій. Тому

$$\hat{a} \psi_0 = 0. \quad (4.59)$$

Ця умова і є умовою визначення основного стану. Якщо врахувати (4.59), тоді

$$\hbar \omega \left( \hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \psi_0 = E_0 \psi_0 \rightarrow \hbar \omega \left( \hat{a}^+ \underbrace{\hat{a} \psi_0}_0 + \frac{1}{2} \psi_0 \right) = E_0 \psi_0 \rightarrow \hbar \omega \left( \frac{1}{2} \psi_0 \right) = E_0 \psi_0.$$

Тобто

$$E_0 = \frac{\hbar \omega}{2}. \quad (4.60)$$

Отже, поєднуючи (4.60) і (4.57) маємо:

$$E_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.61)$$

Це і є можливий спектр енергії гармонічного осцилятора.

З умови основного стану (4.59) визначимо явний вигляд хвильової функції основного стану. Враховуючи явний вигляд оператора знищення, маємо:

$$\hat{a} \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) \psi_0 = 0. \quad (4.62)$$

Розділимо змінні та проінтегруємо:

$$\frac{d \psi_0}{\psi_0} = -\xi d \xi \quad \rightarrow \quad \int \frac{d \psi_0}{\psi_0} = -\int \xi d \xi.$$

Після інтегрування отримаємо:

$$\ln \psi_0 = -\frac{\xi^2}{2} + \ln C \quad \rightarrow \quad \psi_0(\xi) = C \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right). \quad (4.63)$$

Сталу знайдемо з умови нормування.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_0(\xi)|^2 d \xi = 1 \quad \rightarrow \quad C^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\xi^2) d \xi = 1.$$

Цей інтеграл є класичним Гауссовим інтегралом виду:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\xi^2) d \xi = \sqrt{\pi}$$

Отже,

$$C^2 \sqrt{\pi} = 1 \quad \rightarrow \quad C = \frac{1}{\pi^{1/4}}. \quad (4.64)$$

Таким чином, у безрозмірних координатах хвильова функція основного стану має максимально елегантний вигляд:

$$\psi_0(\xi) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right). \quad (4.65)$$

З попередніх міркувань (параграф 4.3.4) ми встановили, що стан  $\hat{a}^+ \psi_n$  є власним станом гамільтоніана з енергією  $E_{n+1}$ . Це означає, що цей стан має бути пропорційним стану  $\psi_{n+1}$ :

$$\hat{a}^{+i} \psi_n = C_n \psi_{n+1}, \quad i \quad (4.67)$$

де  $C_n$  — невідомий коефіцієнт пропорційності, який нам потрібно знайти, виходячи з умови, що обидва стани  $\psi_n, \psi_{n+1}$ , є нормованими на одиницю.

Розглянемо інтеграл від квадрата модуля функції  $\hat{a}^+ \psi_n$  :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{a}^+ \psi_n)^* (\hat{a}^+ \psi_n) d\xi = |C_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_{n+1}|^2 d\xi = |C_n|^2$$

Використовуючи властивість спряженості операторів

$\int \phi^* (\hat{a}^+ \psi) d\xi = \int (\hat{a} \phi)^* \psi d\xi$ , перенесемо оператор  $\hat{a}^+$  у ліву частину інтеграла як  $\hat{a}$ :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* (\hat{a} \hat{a}^+ \psi_n) d\xi = |C_n|^2.$$

Використаємо правило комутації (4.53):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* (\hat{a}^+ \hat{a} + 1) \psi_n d\xi = |C_n|^2.$$

З рівняння Шредінгера

$$\hbar \omega \left( \hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \psi_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \psi_n \rightarrow \hat{a}^+ \hat{a} \psi_n = n \psi_n.$$

Тоді

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* (n+1) \psi_n d\xi = |C_n|^2 \rightarrow C_n = \sqrt{n+1}.$$

Таким чином, ми отримали точний вираз для дії оператора народження на нормовану хвильову функцію  $n$ -го стану:

$$\hat{a}^+ \psi_n = \sqrt{n+1} \psi_{n+1}. \quad (4.68)$$

Отже, за допомогою співвідношення (4.68) можна обчислити нормовану хвильову функцію будь-якого стану, знаючи попередній.

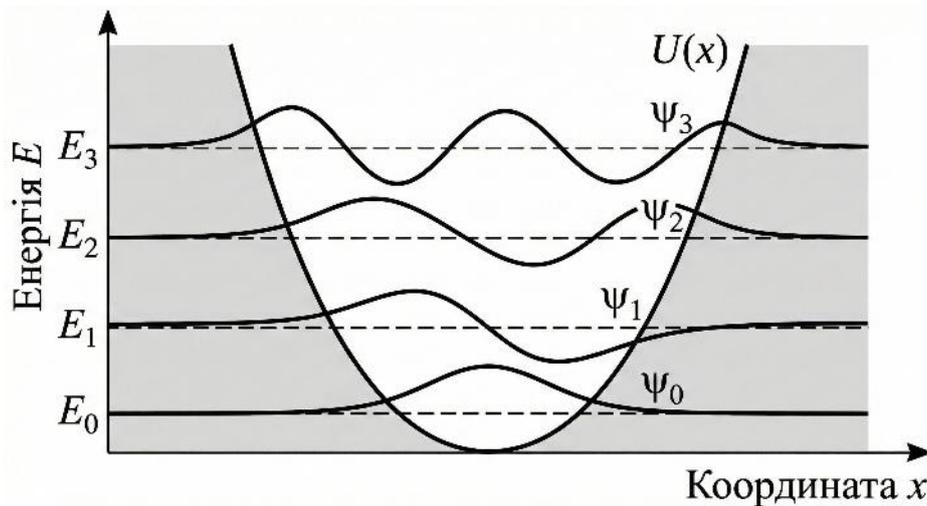


Рисунок 4.4. Схематичне зображення хвильової функції, параболічного потенціалу й енергії частинки.

Провівши обчислення для кількох перших значень  $n$ , ми можемо побудувати графіки цих функцій (рисунок 4.4) і побачити закономірності, приховані за сухою алгеброю операторів. Рисунок демонструє, як квантові стани «вбудовуються» в класичний параболічний потенціал. Зверніть увагу на особливості:

1. Рівновіддаленість рівнів енергії. Це унікальна властивість саме параболічного потенціалу.
2. Вузли та парність. Кількість нулів (вузлів) функції точно дорівнює квантовому числу  $n$ . Парність функцій чергується: парна ( $n = 0$ ), непарна ( $n = 1$ ), парна ( $n = 2$ ) і т.д.
3. Тунелювання. «Хвости» хвильових функцій заходять у класично заборонену область (за межі параболи), що підтверджує наші попередні висновки про тунельний ефект.

## Тема 5. Момент кількості руху і спіні

Ми переходимо до одного з найфундаментальніших розділів квантової механіки. Якщо в попередніх розділах ми здебільшого вивчали енергію та координати, то тепер ми занурюємося у світ обертальної симетрії.

У цьому розділі квантова механіка проявляє свою справжню «некласичну» природу. Тут ми побачимо, як геометричне обертання перетворюється на алгебру операторів, і познайомимося з суто квантовим феноменом — *спіном*, який не має прямого аналога у світі макроскопічних об'єктів.

У класичній механіці момент кількості руху частинки є вектором  $\mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$ , що зберігається для рухів у центральні-симетричних полях. У квантовій механіці роль моменту кількості руху значно глибша. Він не лише описує просторове обертання системи, а й є наслідком фундаментальної властивості нашого простору — його ізотропності.

### 5.1. Власні значення

Виходячи з визначення  $\hat{L} = [\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}]$ , можна отримати фундаментальні комутатори для його компонент:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y. \quad (5.1)$$

Оскільки компоненти не комутують, ми не можемо побудувати спільну систему власних функцій для всіх трьох осей. Проте оператор квадрата повного моменту  $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$  комутує з будь-якою з компонент:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0, \quad i = x, y, z. \quad (5.2)$$

Це означає, що ми можемо одночасно визначити величину моменту та одну його проєкцію (зазвичай обирають  $\hat{L}_z$ ). Нехай наші власні функції  $Y$  задовольняють рівняння:

$$\hat{L}^2 Y = \lambda \hbar^2 Y, \quad \hat{L}_z Y = m \hbar Y. \quad (5.3)$$

Введемо оператори, аналогічні операторам народження та знищення в осциляторі:

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i \hat{L}_y, \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i \hat{L}_y. \quad (5.4)$$

Їхні основні властивості випливають із комутаторів (5.1). Розглянемо комутатор  $\hat{L}_z$  з операторами «драбини». Використовуючи лінійність комутатора та базові співвідношення (5.1):

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_+] = [\hat{L}_z, \hat{L}_x + i \hat{L}_y] = [\hat{L}_z, \hat{L}_x] + i [\hat{L}_z, \hat{L}_y],$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_-] = [\hat{L}_z, \hat{L}_x - i \hat{L}_y] = [\hat{L}_z, \hat{L}_x] - i [\hat{L}_z, \hat{L}_y]$$

Підставимо значення фундаментальних комутаторів  $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i \hbar \hat{L}_y$  та  $[\hat{L}_z, \hat{L}_y] = -i \hbar \hat{L}_x$ :

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_{\{\pm\}}] = i \hbar \hat{L}_y \pm i (-i \hbar \hat{L}_x) = i \hbar \hat{L}_y \pm \hbar \hat{L}_x = \pm \hbar (\hat{L}_x \pm i \hat{L}_y) = \pm \hbar \hat{L}_{\{\pm\}}. \quad (5.5)$$

Тепер обчислимо добуток операторів

$$\hat{L}_+ \hat{L}_- = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z, \quad (5.6)$$

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z. \quad (5.7)$$

А якщо від першого рівняння відняти друге, тоді отримаємо:

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2 \hbar \hat{L}_z.$$

Ці співвідношення використаємо для обчислення власних значень оператора квадрату моменту імпульсу та її проєкції.

Розглянемо

$$\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$$

і усереднимо це співвідношення за довільним станом:

$$\langle \hat{L}^2 \rangle - \langle \hat{L}_z^2 \rangle = \langle \hat{L}_x^2 \rangle + \langle \hat{L}_y^2 \rangle. \quad (5.8)$$

Права сторона (5.6) завжди більша нуля, тому

$$\langle \hat{L}^2 \rangle - \langle \hat{L}_z^2 \rangle \geq 0 \quad \rightarrow \quad \langle \hat{L}^2 \rangle \geq \langle \hat{L}_z^2 \rangle. \quad (5.9)$$

Якщо ж усереднення відбувається за власним станом  $\psi$ , тоді, згідно з (5.3):

$$\lambda \hbar^2 \geq m^2 \hbar^2$$

або

$$-\sqrt{\lambda} \leq m \leq \sqrt{\lambda}. \quad (5.10)$$

Це означає, що власні значення оператора квадрату моменту імпульсу є обмежені.

Розглянемо тепер рівняння на власні значення оператора проекції і подіємо на нього оператором  $\hat{L}_{\{\pm\}}$

$$\hat{L}_{\{\pm\}} \hat{L}_z Y = m \hbar \hat{L}_{\{\pm\}} Y.$$

Далі

$$\begin{aligned} (\hat{L}_{\{\pm\}} \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_{\{\pm\}} + \hat{L}_z \hat{L}_{\{\pm\}}) Y &= m \hbar \hat{L}_{\{\pm\}} Y, \\ ([\hat{L}_z, \hat{L}_{\{\pm\}}] + \hat{L}_z \hat{L}_{\{\pm\}}) Y &= m \hbar \hat{L}_{\{\pm\}} Y. \end{aligned}$$

А тепер скористаємося (5.3)

$$(\pm \hbar \hat{L}_{\{\pm\}} + \hat{L}_z \hat{L}_{\{\pm\}}) Y = m \hbar \hat{L}_{\{\pm\}} Y \quad \rightarrow \quad \hat{L}_z \hat{L}_{\{\pm\}} Y = (m \mp 1) \hbar \hat{L}_{\{\pm\}} Y. \quad (5.11)$$

У результаті отримали рівняння на власні функції оператора проекції імпульсу для функції  $\hat{L}_{\{\pm\}} Y$ , але з власним значенням  $(m \mp 1) \hbar$ . Така ж ситуація була з операторами народження і знищення при розгляді гармонічного осцилятора. Як бачимо квантове число  $m$  може змінюватися на  $\pm 1$ :  $\Delta m = \pm 1$  у межах максимального і мінімального значення з (5.10).

Нехай  $l$  — максимальне можливе значення квантового числа  $m$  ( $l = m_{\max}$ ) для даного  $\lambda$ . Тоді спроба «піднятися» ще вище за допомогою оператора  $\hat{L}_+$  має давати нульовий результат:

$$\hat{L}_+ Y_l = 0. \quad (5.12)$$

Скористаємося операторною тотожністю, що пов'язує добуток операторів «драбини» з квадратом моменту (5.6):

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z.$$

Подіємо обома частинами цієї рівності на стан з максимальним значенням проекції  $Y_l$ :

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ Y_l = (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z) Y_l = 0.$$

Підставивши власні значення операторів  $\hat{L}^2$  та  $\hat{L}_z$ , отримуємо алгебраїчне рівняння для  $\lambda$ :

$$\lambda \hbar^2 - l^2 \hbar^2 - l \hbar^2 = 0 \rightarrow \lambda = l(l+1). \quad (5.13)$$

Аналогічні міркування для мінімального значення  $m_{min}$  показують, що воно має дорівнювати  $-l$ . Оскільки ми переходимо від  $m_{min}$  до  $m_{max}$  кроками по одиниці, загальна кількість станів для заданого  $l$  дорівнює  $2l + 1$ . Тобто загалом

$$-l \leq m \leq l. \quad (5.14)$$

Таким чином, ми отримали фундаментальний результат для орбітального моменту:

$$\begin{aligned} L^2 &= l(l+1) \hbar^2, & l &= 0, 1, 2, \dots, \\ L_z &= m \hbar, & m &= -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Рівняння ж на власні значення набудуть вигляду:

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) \psi_{lm}, \quad \hat{L}_z Y_{lm} = m \hbar Y_{lm}. \quad (5.16)$$

Тепер перевіримо, чи вписується (5.14) у нерівність (5.10). Якщо ми підставимо  $\lambda = l(l+1)$  у межі  $-\sqrt{\lambda} \leq m \leq \sqrt{\lambda}$ , то отримаємо:

$$-\sqrt{l(l+1)} \leq m \leq \sqrt{l(l+1)}.$$

Оскільки для будь-якого  $l > 0$  виконується нерівність  $\sqrt{l(l+1)} > l$ , то цілі (або напівцілі) значення  $m$  від  $-l$  до  $+l$  повністю і точно вкладаються в цей інтервал. Наприклад, для  $l=1$ :  $\lambda = 1(1+1) = 2$ . Нерівність (5.10) набуває

вигляду  $-\sqrt{2} \leq m \leq \sqrt{2}$  (приблизно  $-1.4 \leq m \leq 1.4$ ). Дозволені значення  $m = \{-1, 0, 1\}$  ідеально задовольняють цю умову.

Тому, вираз  $\lambda = l(l+1)$  — це не просто довільне число, а точне значення, при якому «драбина» станів  $m$  обривається саме на значенні  $l$ . Це пояснює, чому вектор моменту ніколи не може бути спрямований точно вздовж осі  $z$  (оскільки  $\sqrt{\lambda}$  завжди трохи більше за  $l$ ).

## 5.2. Спін та оператори спіна

Досвід свідчить, що крім орбітального моменту, пов'язаного з рухом у просторі, мікрочастинки (електрони, протони, нейтрони) мають власний момент кількості руху, який називають спіном. Цей момент не пов'язаний з обертанням частинки як твердого тіла, а є її невід'ємною внутрішньою характеристикою.

Постулюється, що оператори компонент спіну  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$  задовольняють такі самі комутаційні співвідношення, як і оператори орбітального моменту. Оскільки алгебра спінів повністю ідентична алгебрі моменту імпульсу, ми можемо миттєво записати власні значення, використовуючи ту саму логіку «драбини»:

$$\hat{S}^2 \chi = s(s+1)\hbar^2 \chi, \quad \hat{S}_z \chi = m_s \hbar \chi. \quad (5.17)$$

Тут  $s$  — спінове квантове число, а  $m_s$  — магнітне спінове квантове число.

Розглянемо спін електрона. З експерименту відомо, що  $s = 1/2$ . Оскільки для спіну  $1/2$  існують лише два стани, оператори спіну зручно представляти не у вигляді диференціальних виразів, а у вигляді матриць розміром  $2 \times 2$ . Зазвичай вводять матриці Паулі:

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}. \quad (5.18)$$

Самі матриці мають вигляд:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (5.13)$$

Враховуючи явний вигляд матриць і (5.18), можна переконатися безпосередніми обчисленнями, що виконуються усі правила комутації для оператора квадрату спіну та його проєкцій.

Оскільки оператор спіну подано у вигляді матриць, то і власні функції слід подавати матрицями. Маючи оператор спіну, знайдемо власні функції (вектори) проєкції спіну:

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = m_s \hbar \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}.$$

Звідси

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} c_1 &= m_s c_1, \\ -\frac{1}{2} c_2 &= m_s c_2, \end{aligned} \quad (5.14)$$

а це означає, що  $m_s = -1/2, 1/2$ .

Розглянемо випадок, що  $m_s = -1/2$ . Тоді, щоб рівності (5.14) виконувалися треба, щоб  $c_1 = 0, c_2 = 1$ . Хоча  $c_2$  не обов'язково має бути 1 (вона може бути довільною). Однак вибір її одиницею зручно, щоб одразу функція вийшла нормованою.

Якщо ж  $m_s = 1/2$ , тоді  $c_1 = 1, c_2 = 0$ . Таким чином, власна функція проєкції спіну буде:

$$\begin{aligned} \chi_{1/2} &\equiv \chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad m_s = 1/2, \\ \chi_{-1/2} &\equiv \chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad m_s = -1/2, \end{aligned} \quad (5.15)$$

З (5.15) також випливає, що

$$\begin{aligned} \chi_{1/2} &\equiv \chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad m_s = 1/2, \\ \chi_{-1/2} &\equiv \chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad m_s = -1/2, \end{aligned}$$

тобто власні вектори оператора проекції спіну є також ортонормованими. Оскільки оператор квадрату спіну комутує з оператором z-проекції спіну, то функції (5.15) є також власними функціями  $\hat{S}^2$ :

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \chi_{\pm 1/2} &= \hbar^2 s(s+1) \chi_{\pm 1/2}, \\ \hat{S}^2 \chi_{\pm 1/2} &= \frac{3}{4} \hbar^2 \chi_{\pm 1/2}.\end{aligned}\tag{5.16}$$

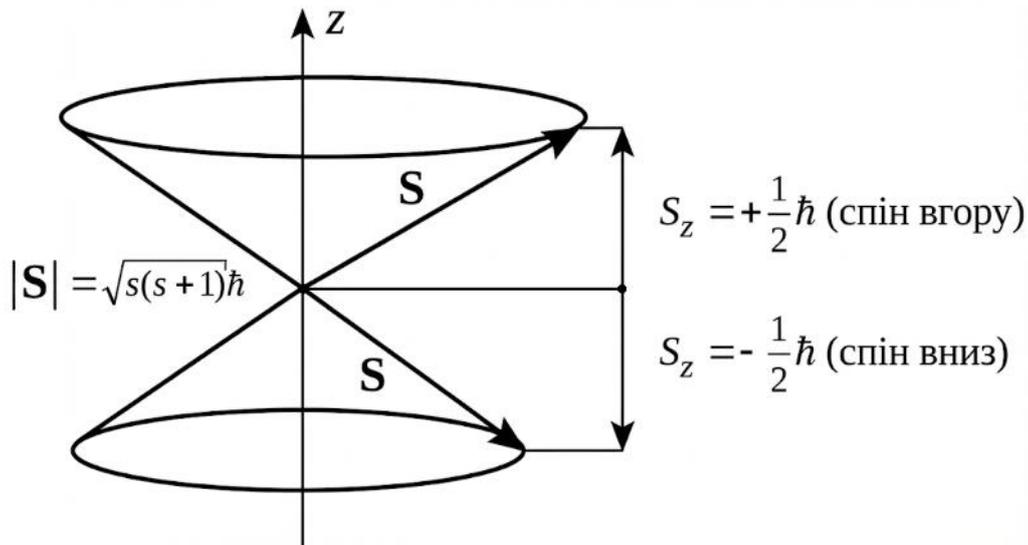


Рисунок 5.1. Проекція і повний спін частинки

Фундаментальним результатом квантової теорії (теорема Паулі про зв'язок спіна зі статистикою) є поділ усіх частинок на два класи залежно від значення їхнього спінового квантового числа  $s$ :

1. *Ферміони* — частинки з напівцілим спіном ( $s = 1/2, 3/2, \dots$ ). До них належать електрони, протони, нейтрони, кварки. Вони підпорядковуються принципу заборони Паулі: у системі не може бути двох тотожних ферміонів в однаковому квантовому стані.

2. *Бозони* — частинки з цілим спіном ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ). Це фотони (спін 1), мезони (спін 0), гравітони (спін 2). На бозони принцип Паулі не поширюється, що дозволяє їм накопичуватися в одному стані (це лежить в основі роботи лазерів та явища надплинності).

У загальному випадку, коли частинка має і орбітальний момент  $L$ , і власний спіновий момент  $S$ , її стан визначається повним моментом:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (5.16)$$

Для оператора повного моменту  $\hat{J}$  виконуються ті самі комутаційні співвідношення, що ми вивели в параграфі 5.1. Це дозволяє вводити повне квантове число  $j$ , яке набуває значень від  $|l-s|$  до  $l+s$  через одиницю.

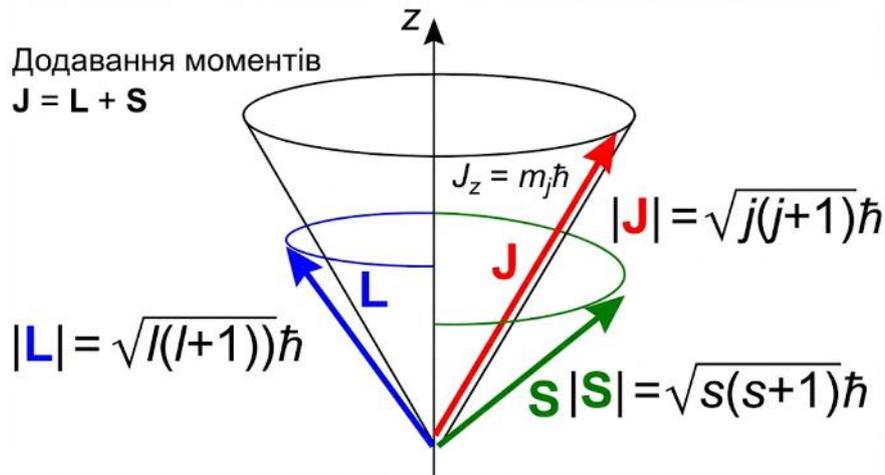


Рисунок 5.2. Додавання моментів імпульсу

*Спін* — це суто квантовий ступінь вільності. Хоча ми не можемо уявити електрон як кульку, що обертається, математичний апарат, розроблений для обертання, ідеально описує його властивості.

## Тема 6. Квантові стани в центральньо-симетричному полі

Перехід до вивчення центральньо-симетричних полів є фундаментальним етапом, оскільки ця модель описує найважливіші системи у фізиці: від атома водню до взаємодії нуклонів. Використання сферичної симетрії дозволяє значно спростити задачу, розділивши рух системи як цілого та внутрішній рух частинок.

Більшість задач квантової механіки зводяться до розгляду взаємодії двох частинок (наприклад, електрона та ядра). Якщо взаємодія між ними залежить лише від відстані, задачу можна звести до руху однієї фіктивної частинки у зовнішньому полі.

Розглянемо систему двох частинок з масами  $m_1$  та  $m_2$  і радіус-векторами  $\mathbf{r}_1$  та  $\mathbf{r}_2$ . Гамільтоніан такої системи за відсутності зовнішніх полів має вигляд:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|), \quad (6.1)$$

де  $U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$  — потенціальна енергія взаємодії, що залежить лише від модуля відносної відстані між частинками.

Для спрощення рівняння Шредінгера перейдемо від координат частинок  $\mathbf{r}_1$  та  $\mathbf{r}_2$  до нових змінних:

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (6.2)$$

— координат *центра мас* та

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (6.3)$$

— координат *відносного руху*.

При такому переході оператори Лапласа трансформуються таким чином, що гамільтоніан (6.1) набуває вигляду:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + U(r). \quad (6.4)$$

Тут введено такі позначення:  $M = m_1 + m_2$  — повна маса системи;

$\mu = m_1 \frac{m_2}{m_1 + m_2}$  — зведена (приведена) маса;  $r = |\mathbf{r}|$  — відстань між

частинками.

Оскільки оператор (6.4) є сумою двох незалежних операторів, що діють на різні змінні  $\mathbf{R}$  та  $\mathbf{r}$ , хвильову функцію системи можна шукати у вигляді добутку:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \phi(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}). \quad (6.5)$$

Підставляючи (6.5) у стаціонарне рівняння Шредінгера

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

ми розбиваємо задачу на два незалежні рівняння:

1.

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Phi(\mathbf{R}) = E_{\text{цм}} \Phi(\mathbf{R}) \quad (6.6)$$

— рівняння описує вільний рух системи як цілого з масою  $M$ . Його розв'язком є плоска хвиля

$$\Phi(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i \mathbf{K} \mathbf{r}),$$

а спектр енергії

$$E_{\text{цм}} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$$

є неперервним.

2.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + U(r)\right) \psi(\mathbf{r}) = E_{\text{відн}} \psi(\mathbf{r}) \quad (6.7)$$

— рівняння відносного руху. Це основне рівняння, яке описує внутрішній стан системи. Воно ідентичне рівнянню Шредінгера для однієї

частинки з масою  $\mu$ , що рухається у центрально-симетричному полі  $U(r)$ . Повна енергія системи дорівнює сумі енергій:

$$E = E_{\text{цм}} + E_{\text{відн}}. \quad (6.8)$$

Надалі розглянемо рівняння (6.7) детальніше.

### 6.1. Радіальне рівняння Шредінгера

Розглянемо рівняння Шредінгера для відносного руху частинки зі зведеною масою  $\mu$  у центральному полі  $U(r)$ . Для розв'язання цієї задачі найзручніше використовувати сферичну систему координат. Оператор Лапласа у цих координатах можна представити через оператор квадрата моменту кількості руху:

$$\nabla_r^2 \equiv \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}. \quad (6.9)$$

Оскільки потенціал  $U(r)$  залежить лише від відстані  $r$ , ми можемо розділити змінні, шукаючи хвильову функцію у вигляді добутку радіальної частини та кутової частини, сферичної гармоніки, які є власними функціями оператора квадрату моменту імпульсу (5.16):

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (6.10)$$

Підставимо (6.9) та (6.10) у вихідне рівняння (6.7). Враховуючи, що сферичні функції є власними для оператора моменту (5.16), після скорочення на  $Y_{lm}$  отримаємо рівняння для радіальної функції  $R(r)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left( U(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) R = E R. \quad (6.11)$$

тут ми опускаємо індекс  $E_{\text{відн}}$ .

Для того, щоб позбутися першої похідної та надати рівнянню вигляду, аналогічного одновимірному рівнянню Шредінгера, введемо нову допоміжну функцію:

$$\chi(r) = r R(r). \quad (6.12)$$

Використовуючи цю підстановку, вираз для радіальної частини оператора Лапласа значно спрощується. Підставивши це в (6.11) і помноживши все рівняння на  $r$ , отримуємо остаточне радіальне рівняння Шредінгера:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi}{dr^2} + U_{\text{eff}}(r) \chi = E \chi, \quad (6.13)$$

де введено ефективний потенціал:

$$U_{\text{eff}}(r) = U(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}. \quad (6.14)$$

Рівняння (6.13) формально ідентичне рівнянню Шредінгера для одновимірного руху. Проте тут є дві принципові відмінності. Центробіжна енергія, що представлена доданком

$$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2},$$

діє як відштовхувальна сила, що «не пускає» частинку до центра при  $l > 0$ . Це квантовий аналог класичної відцентрової енергії. І друга, гранична умова.  $R(r)$  має залишатися скінченною величиною при  $r \rightarrow 0$ , функція  $\chi$  повинна задовольняти умову:  $\chi(0) = 0$ .

Отже, перехід до сферичних координат та розділення змінних дозволяють звести тривимірну задачу у центральній-симетричному полі до одновимірного рівняння для радіальної хвильової функції. Завдяки підстановці  $\chi(r) = r R(r)$ , задача набуває вигляду руху частинки в ефективному потенціалі, де до енергії взаємодії додається відцентровий бар'єр, що залежить від значення орбітального моменту. Рівняння (6.13) застосовується для задач з сферично-симетричним полем, зокрема його використаємо для розрахунку електронного енергетичного спектру атома водню.

## 6.2. Теорія атома водню

Атом водню є системою двох часток: електрона з масою  $m_e$  та зарядом  $-e$  та ядра (протона) з масою  $M_j$  та зарядом  $+e$ . Як ми встановили раніше, така задача зводиться до руху однієї фіктивної частинки з масою  $\mu$  у центрально-симетричному кулонівському полі ядра.

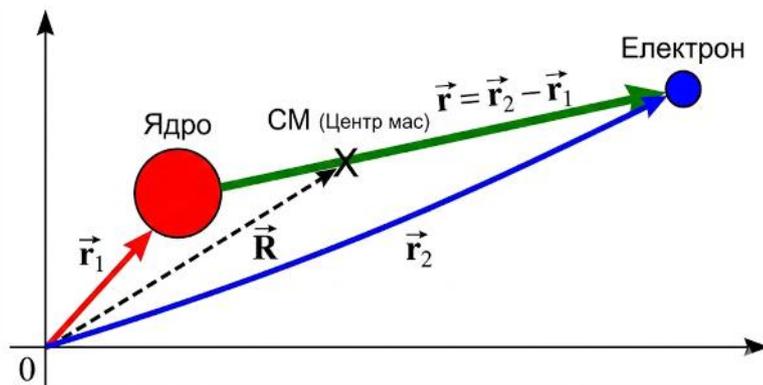


Рисунок 6.1. Схематичне зображення положення ядра й електрона у атомі водню.

Зведена маса системи електрон-ядро визначається як:

$$\mu = \frac{m_e M_j}{m_e + M_j}. \quad (6.15)$$

Оскільки  $M_j \gg m_e$ , зведена маса  $\mu$  лише на 0,05% відрізняється від маси спокою електрона, а центр мас дуже близько розташований до ядра (на рисунку 6.1 центр мас показано схематично; насправді він набагато ближче до ядра). Взаємодія між ядром і електроном описується кулонівським потенціалом у системі СІ:

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (6.16)$$

Використовуючи результати параграфа 6.1, запишемо радіальне рівняння для функції  $\chi$ :

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi}{dr^2} + \left[ \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \chi = E \chi. \quad (6.17)$$

Для спрощення подальших обчислень введемо природну одиницю довжини — борівський радіус  $a_0$  та безрозмірну координату  $\rho$ :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \approx 0,529 \text{ \AA}, \quad \rho = \frac{r}{a_0}. \quad (6.18)$$

Після ділення рівняння (6.17) на  $\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$  воно набуває безрозмірного вигляду:

$$\frac{d^2 \chi}{d\rho^2} + \left[ \epsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \chi = 0, \quad (6.19)$$

де безрозмірна енергія пов'язана з повною енергією співвідношенням:

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} \epsilon = Ry \epsilon, \quad (6.20)$$

де  $Ry = 13.6 \text{ eV}$  — енергія Рідберга.

Рівняння (6.19) розв'яжемо методом факторизації, вводячи оператори народження і знищення. Для кожного значення орбітального квантового числа  $l$  вводяться два взаємно спряжені оператори:

$$\hat{A}_l^+ = -\frac{d}{d\rho} - \frac{l+1}{\rho} + \frac{1}{l+1}, \quad (6.24)$$

$$\hat{A}_l^- = \frac{d}{d\rho} - \frac{l+1}{\rho} + \frac{1}{l+1}. \quad (6.25)$$

Ці оператори дозволяють представити гамільтоніан задачі у факторизованому вигляді:

$$\left( \hat{A}_l^+ \hat{A}_l^- - \frac{1}{(l+1)^2} - \epsilon \right) \chi_l = 0. \quad (6.27)$$

Логіка методу полягає в тому, що для зв'язаних станів ( $E < 0$ ) оператор  $\hat{A}_l^+$  діє як оператор «підйому» по індексу  $l$ . Оператор же  $\hat{A}_l^-$

діє як оператор «спуску» по індексу  $l$ . Якщо розглянути мінімально можливе значення хвильової функції, тоді

$$\hat{A}_l^- \chi_0 = 0. \quad (6.28)$$

Якщо врахувати це у рівняння (6.27), то отримаємо

$$\left( \hat{A}_l^+ \hat{A}_l^- - \frac{1}{(l+1)^2} - \epsilon \right) \chi_0 = 0 \quad \rightarrow \quad \epsilon = -\frac{1}{(l+1)^2} = -\frac{1}{n^2}. \quad (6.29)$$

Тут введено головне квантове число  $n$ . Тобто *енергія електрона в атомі водню визначається так:*

$$E = Ry \epsilon = -Ry/n^2.$$

Визначивши енергію, знайдемо хвильові функції. Спочатку розглянемо основний стан. Тоді  $n=1, l=0$ . Відповідно (6.28) з урахуванням явного вигляду (6.25) набуде вигляду:

$$\left( \frac{d}{d\rho} - \frac{1}{\rho} + 1 \right) \chi_0 = 0.$$

Розв'язком цього рівняння буде функція:

$$\chi_0(\rho) = \text{const } \rho e^{-\rho}. \quad (6.30)$$

А якщо врахувати  $\chi(\rho) = \rho R(\rho)$ , тоді

$$R_0(\rho) = \text{const } e^{-\rho}. \quad (6.30)$$

Невідому константу знайдемо з умови нормування, яка у сферичних координатах для радіальної частини має вигляд:

$$\int_0^\infty |R_0(\rho)|^2 \rho^2 d\rho = 1 \quad \rightarrow \quad \text{const}^2 \int_0^\infty e^{2\rho} \rho^2 d\rho = 1 \quad \rightarrow \quad \text{const} = 2.$$

Таким чином радіальна хвильова функція основного стану має вигляд:

$$R_0(\rho) = 2 e^{-\rho}. \quad (6.30)$$

Оскільки енергія залежить від головного квантового числа, а функції залежать ще і від орбітального, тоді радіальні функції позначатимемо двома числами, наприклад:

1. Стан 1s ( $n=1, l=0$ ):  $R_{0,0}(\rho)=2 e^{-\rho}$ .
2. Стан 2s ( $n=2, l=0$ ):  $R_{2,0}(\rho)=1/\sqrt{2} (1-\rho/2)e^{-\rho/2}$ .
3. Стан 2p ( $n=2, l=1$ ):  $R_{2,1}(\rho)=1/\sqrt{2} (1-\rho/2)e^{-\rho/2}$ .

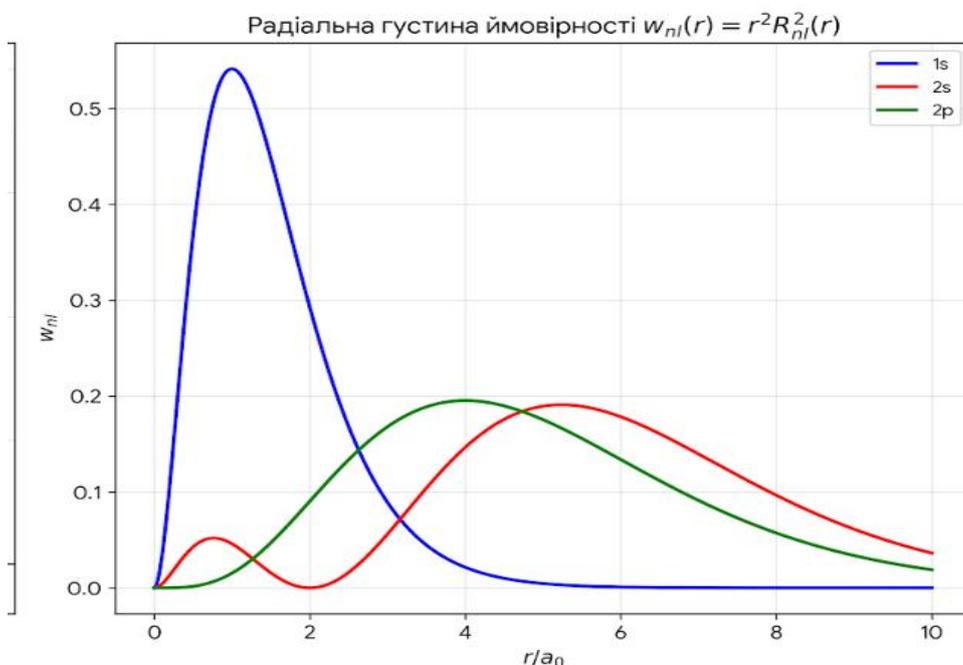


Рисунок 6.2. Радіальні густини ймовірності для найнижчих станів електрона в атомі водню.

Кожен стаціонарний стан електрона в центральному полі повністю визначається набором чотирьох квантових чисел. Три з них ( $n, l, m$ ) впливають із розв’язання просторової задачі (рівняння Шредінгера), а четверте ( $m_s$ ) — із внутрішньої природи електрона (спіна).

Отже,

1. *Головне квантове число  $n$*  визначає загальну енергію електрона на певному рівні та середню відстань від ядра. Саме це число з’являється при розв’язанні радіального рівняння методом факторизації.

2. *Орбітальне (азимутальне) квантове число  $l$*  визначає величину (модуль) моменту кількості руху електрона. Воно також задає

форму електронної хмари (орбіталі). Для різних  $l$  прийнято використовувати буквені позначення: 0 -  $s$ , 1 -  $p$ , 2 -  $d$ , 3 -  $f$ .

3. *Магнітне квантове число* ( $m$  або інколи позначають  $m_l$ ) визначає орієнтацію вектора моменту кількості руху в просторі відносно обраної осі (просторову орієнтацію орбіталі). Кількість значень  $m$  становить  $(2l+1)$  і вказує на кількість різних орієнтацій моменту для заданого  $l$ .

4. *Спінове магнітне число*  $m_s$  визначає проекцію власного моменту кількості руху електрона на зовнішню вісь. Оскільки спін електрона  $s=1/2$ , він може приймати лише два значення.

Таблиця 6.1. Зведена таблиця квантових чисел електрона

Квантове число	Символ	Дозволені значення	Фізична характеристика
Головне	$n$	1, 2, 3, ...	Повна енергія: $E_n = -Ry/n^2$
Орбітальне	$l$	0, 1, 2, ..., $n-1$	Модуль моменту: $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$
Магнітне	$m$	$-l, \dots, 0, \dots, +l$	Проекція моменту: $L_z = m\hbar$
Спінове	$m_s$	$+1/2, -1/2$	Проекція спіну: $S_z = \pm 1/2\hbar$

У цьому розділі ми розглянули квантову теорію атома водню, продемонструвавши перехід від задачі двох тіл до руху частинки зі зведеною масою у центрально-симетричному полі. Завдяки методу факторизації було отримано дискретний спектр енергії  $E_n = -Ry/n^2$ , де ціле число  $n$  виникає як природна умова обмеженості хвильової функції. Ми встановили, що стан електрона повністю визначається набором квантових чисел, які диктують не лише енергію, а й складну геометричну структуру електронних хмар. Розуміння вузлової структури радіальних функцій та

симетрії кутових гармонік є необхідним фундаментом для подальшого вивчення багатоелектронних систем та природи хімічного зв'язку.

## Тема 7. Квантові стани в центрально-симетричному полі

У попередніх розділах ми насолоджувалися математичною довершеністю систем, що мають точні аналітичні розв'язки (гармонічний осцилятор, атом водню). Проте реальний світ — це багатоелектронні атоми, складні молекули та зовнішні поля, де рівняння Шредінгера стає занадто складним для прямого інтегрування. Для більшості фізичних систем неможливо знайти точні власні значення та власні функції гамільтоніана. Проте, якщо система лише дещо відрізняється від «ідеальної» (тієї, яку ми вміємо розв'язувати), ми можемо використати методи наближених обчислень.

У цьому розділі ми розглянемо два фундаментальні підходи, що лежать в основі сучасних квантових розрахунків:

1. *Стаціонарна теорія збурень*, яка застосовується до систем, де збурення  $V$  не залежить від часу. Вона дозволяє знайти зсув енергетичних рівнів та зміну форми хвильових функцій під впливом слабких полів або внутрішніх взаємодій.

2. *Нестационарна теорія збурень*, яка описує системи, де збурення змінюється з часом (наприклад, при падінні світлової хвилі на атом). Цей метод є важливим для обчислення імовірностей переходів між станами та опису випромінювання і поглинання енергії.

### 7.1. Стаціонарна теорія збурень

Стаціонарна теорія збурень — це один з найважливіших робочих інструментів фізика-теоретика. Вона дозволяє знайти розв'язки для реальних систем, де вплив зовнішніх полів або додаткових взаємодій можна вважати малим порівняно з основним гамільтоніаном.

Розглянемо випадок невиродженого спектра енергії.

Нехай нам відомі повний набір власних функцій  $\psi_n^{(0)}$  та власних значень енергії  $E_n^{(0)}$  незбуреного гамільтоніана  $\hat{H}_0$ :

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}. \quad (7.1)$$

Ми шукаємо розв'язки рівняння Шредінгера для збуреного гамільтоніана  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ , де  $\hat{V}$  — мале стаціонарне збурення:

$$(\hat{H}_0 + \hat{V}) \psi_n = E_n \psi_n. \quad (7.2)$$

Для зручності введемо формальний малий параметр  $\lambda \in [0, 1]$  (в кінці ми покладемо  $\lambda = 1$ ):

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}.$$

Будемо шукати шукані величини у вигляді рядів:

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \end{aligned}$$

Підставимо ці ряди у рівняння (7.2) і згрупуємо доданки при однакових степенях  $\lambda$ :

При  $\lambda^0$ :

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}. \quad (\text{незбурене рівняння}).$$

При  $\lambda^1$ :

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(1)} + \hat{V} \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)}. \quad (7.3).$$

При  $\lambda^2$ :

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(2)} + \hat{V} \psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)}. \quad (7.4).$$

Помножимо рівняння (7.3) зліва на  $\langle \psi_n^{(0)} | = \psi_n^{*(0)}$ . (усереднимо за незбуреним станом):

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle.$$

Якщо врахувати, що хвильові функції нульового наближення ортонормовані  $\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \delta_{m,n}$ , а вираз  $\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 = \psi_n^{(0)} | E_n^{(0)}$  є комплексно спряженим рівнянням Шредінгера для незбуреної задачі, то

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = V_{nn}. \quad (7.5)$$

Таким чином *поправка першого порядку до енергії дорівнює середньому значенню збурення у незбуреному стані.*

Шукану хвильову функцію  $\psi_n^{(1)}$  розкладемо у ряд по функціях  $\psi_k^{(0)}$  які утворюють повний набір функцій, бо вони є власні функції оператора Гамільтона незбуреної задачі:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} c_k \psi_k^{(0)}.$$

Цей розклад підставимо у (7.3) і домножимо його зліва на  $\langle \psi_k^{(0)} |$ :

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}. \quad (7.6)$$

Аналогічним чином можна і обчислювати й вищі поправки.

Отже, у першому порядку наближення стаціонарної теорії збурень для невиродженого спектра поправка до енергії визначається як середнє значення оператора збурення у відповідному стані незбуреної системи. Зміна хвильової функції при цьому описується суперпозицією інших станів, внесок яких обернено пропорційний енергетичній відстані між незбуреними рівнями. Головною умовою застосовності методу є малість матричних елементів збурення порівняно з різницею енергій між рівнями, що забезпечує коректність отриманого розкладу. Даний підхід є фундаментальним інструментом для аналізу слабких взаємодій, дозволяючи отримати фізично прозорі результати для складних систем без необхідності точного розв'язування рівняння Шредінгера. Зокрема підхід теорії збурень часто застосовується для обчислення енергії атома у електричному полі.

## 7.2. Нестационарна теорія збурень

Якщо стаціонарна теорія збурень описувала зміну станів у постійних полях, то нестационарна теорія дозволяє нам зрозуміти, як система переходить з одного стану в інший під впливом зовнішніх чинників, що змінюються у часі (наприклад, електромагнітного випромінювання).

У цій задачі гамільтоніан системи має вигляд:

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

де  $\hat{H}_0$ : — незбурений оператор енергії, розв'язки якого нам відомі:

$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$ , а  $\hat{V}(t)$  — залежне від часу збурення, яке «вмикається» у момент  $t = 0$ .

Ми шукаємо розв'язок часового рівняння Шредінгера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (7.7)$$

Згідно з методом Дірака (варіації сталих), повну хвильову функцію можна розкласти за базисом власних функцій незбуреного гамільтоніана:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n(t) \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) \exp(-i E_n^{(0)} t / \hbar). \quad (7.8)$$

Тут  $a_n(t)$  — залежні від часу амплітуди ймовірності знаходження системи у стані  $n$ .

Підставивши цей розклад у рівняння Шредінгера, після стандартних процедур множення на  $\langle \psi_k^{(0)} | = \psi_k^{*(0)}$  та інтегрування, отримуємо систему зв'язаних рівнянь рівнянь:

$$i\hbar \frac{da_k(t)}{dt} = \sum_n \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V}(t) | \psi_n^{(0)} \rangle e^{i\omega_{kn}t} a_n(t), \quad (7.9)$$

де  $\omega_{kn} = (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) / \hbar$  — частота переходу між рівнями.

Припустимо, що в початковий момент часу  $t = 0$  система перебувала у певному квантовому стані  $|i\rangle$ . Тоді амплітуда  $a_i(0) = 1$ , а всі інші амплітуди  $a_{n \neq i}(0) = 0$ .

Якщо збурення мале, то за короткий проміжок часу амплітуда початкового стану зміниться незначно  $a_i \approx 1$ . Тоді для амплітуди будь-якого іншого стану  $|f\rangle$  (кінцевого) у першому порядку теорії збурень маємо:

$$i\hbar \frac{da_f(t)}{dt} \approx V_{fi}(t) e^{i\omega_f t}.$$

Інтегруючи це рівняння, отримуємо вираз для амплітуди переходу:

$$a_f(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{fi}(t') e^{i\omega_f t'} dt'. \quad (7.10)$$

Ймовірність того, що під дією збурення система за час  $t$  перейде зі стану  $i$  у стан  $f$ , визначається квадратом модуля амплітуди:

$$P_{i \rightarrow f}(t) = |a_f(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t V_{fi}(t') e^{i\omega_f t'} dt' \right|^2. \quad (7.11)$$

Нестационарна теорія збурень переводить акцент з опису статичних характеристик системи на аналіз процесів. Головним результатом першого порядку наближення є те, що ймовірність переходу прямо пропорційна інтенсивності збурення та залежить від того, наскільки гармоніки зовнішнього впливу резонують із власними частотами переходів системи. Цей підхід є теоретичним підґрунтям для розуміння спектроскопії, фотоефекту та квантової теорії випромінювання.

## Тема 8. Основи термодинаміки та статистичної фізики

Ми щойно завершили опис окремих квантових систем — атомів та їхніх станів. Але в реальних об'єктах конденсованого стану (якими ви займаєтесь у своїх дослідженнях наноструктур) ми маємо справу з колосальною кількістю таких частинок.

Перехід від індивідуального «життя» однієї частинки до колективної поведінки макроскопічних тіл — це і є міст між квантовою механікою та статистичною фізикою.

До цього моменту ми зосереджувалися на розв'язанні рівняння Шредінгера для знаходження енергетичного спектра та хвильових функцій окремих систем. Проте, коли кількість частинок у системі сягає числа Авогадро ( $N \approx 10^{23}$ ), динамічний опис кожної з них стає неможливим і, що важливіше, фізично беззмистовним. Квантова механіка дає нам "цеглини" — набір дозволених енергетичних станів. Статистична фізика дає нам "цемент" — правила, за якими ці стани заселяються частинками залежно від температури та інших зовнішніх умов. А термодинаміка, своєю чергою, дозволяє описати цю систему через макроскопічні параметри (тиск, об'єм, температуру), ігноруючи мікроскопічні деталі, але спираючись на три фундаментальні принципи (початки), що впливають зі статистичної природи матерії.

### 8.1. I, II, III принципи термодинаміки

Термодинаміка — це унікальна галузь фізики. На відміну від квантової механіки чи електродинаміки, вона є феноменологічною. Це означає, що вона не будується на припущеннях про внутрішню будову

речовини (атоми чи молекули), а спирається на узагальнення колосального емпіричного досвіду.

Принципи (або початки) термодинаміки — це фундаментальні аксіоми, які неможливо вивести з більш загальних законів у межах самої термодинаміки. Вони відіграють роль «правил гри» для макроскопічних систем. Вони дозволяють передбачити поведінку системи (наприклад, зміну температури, об'єму чи тиску), не знаючи складних квантовомеханічних розв'язків для кожної з частинок. Їхня мета визначити межі можливого: які процеси можуть відбуватися самі собою, скільки корисної роботи можна витягнути з тепла і чому вічний двигун неможливий.

Історично термодинаміка розвивалася «знизу вгору» — від практики до теорії. Перші два закони виникли у XIX столітті як відповідь на суто інженерні питання як зробити парову машину ефективнішою (праці Саді Карно, Клаузіуса, Джоуля).

Оскільки жоден експеримент ніколи не суперечив закону збереження енергії чи факту, що тепло саме не переходить від холодного до гарячого, ці спостереження було зведено у ранг абсолютних принципів.

Лише згодом, завдяки Больцману та Гіббсу, стало зрозуміло, що ці закони — це не просто «заборони» природи, а наслідок статистичної імовірності. Те, що ми називаємо «законом», насправді є описом найбільш імовірного стану системи з величезною кількістю ступенів вільності.

### **8.1.1. I принцип термодинаміки**

Перший принцип термодинаміки є узагальненням закону збереження та перетворення енергії для систем, у яких відбувається теплообмін. Він постулює існування такої функції стану як *внутрішня енергія*  $U$ .

*Фізичний зміст першого закону* полягає у тому, що зміна внутрішньої енергії системи  $\Delta U$  при переході зі стану 1 у стан 2 не

залежить від способу переходу і визначається різницею між кількістю теплоти  $Q$ , наданою системі, та роботою  $A$ , виконаною системою проти зовнішніх сил:

$$Q = \Delta U + A \quad \text{або} \quad \Delta U = Q - A. \quad (8.1)$$

Для нескінченно малого (інфінітезимального) процесу рівняння набуває вигляду:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (8.2)$$

Тут важливо зауважити використання різних символів диференціалів:  $dU$  — повний диференціал функції стану (внутрішньої енергії);  $\delta Q$  та  $\delta A$  — нескінченно малі кількості теплоти та роботи, які не є повними диференціалами, оскільки їхні значення залежать від траєкторії процесу.

Внутрішня енергія  $U$  системи є сукупною енергією всіх видів руху та взаємодії частинок, що входять до її складу. Вона є адитивною величиною і для однорідної системи залежить від її параметрів (наприклад, температури  $T$  та об'єму  $V$ ):  $U = U(T, V)$ .

З математичної точки зору, оскільки  $dU$  є повним диференціалом, то для будь-якого замкненого циклу:

$$\oint dU = 0. \quad (8.3)$$

Це означає, що неможливо створити «вічний двигун першого роду», який би виконував роботу без витрат енергії або поглинання теплоти.

У найбільш розповсюдженому випадку механічна робота системи пов'язана зі зміною її об'єму під дією зовнішнього тиску  $P$ :

$$\delta A = P dV. \quad (8.4)$$

Тоді основне рівняння термодинаміки для рівноважних процесів записується як:

$$\delta Q = dU + P dV. \quad (8.5)$$

Здатність системи поглинати теплоту при зміні температури описується теплоємністю:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (8.6)$$

Оскільки  $\delta Q$  залежить від шляху, теплоємність також є функцією процесу:

1. При сталому об'ємі ( $V = \text{const}$ , *ізохорний процес*) робота  $\delta A = P dV = 0$ , отже  $\delta Q_V = dU$ . Теплоємність при сталому об'ємі:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (8.7)$$

2. При сталому тиску ( $P = \text{const}$ , *ізобарний процес*). У цьому випадку зручно ввести нову функцію стану — *ентальпію* — загальну енергію, яку можна перетворити на теплоту при сталому тиску. Її часто називають «тепловмістом» системи)

$$H = U + PV. \quad (8.8)$$

Тоді  $\delta Q_P = dU + P dV = d(U + PV) = dH$ . Теплоємність при сталому тиску:

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (8.9)$$

Перший принцип термодинаміки є фундаментом, на якому через поняття ентропії вибудовується система термодинамічних потенціалів, зокрема вільної енергії.

Перший принцип термодинаміки у формі

$$\delta Q = dU + P dV$$

описує енергетичний баланс, але не дає інформації про напрямок процесу. Для повного опису стану системи необхідно ввести *ентропію*  $S$  — функцію стану, диференціал якої для оборотних процесів визначається як:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (8.10)$$

Це дозволяє переписати перший принцип термодинаміки у вигляді основної термодинамічної тотожності:

$$dU = T dS - P dV. \quad (8.11)$$

Цей вираз об'єднує перший (збереження енергії) та другий (існування ентропії) принципи термодинаміки. З нього випливає, що природними змінними для внутрішньої енергії  $U$  є ентропія  $S$  та об'єм  $V$ , тобто  $U = U(S, V)$ .

Ентропія відіграє роль «теплової координати», аналогічно до того, як об'єм є «механічною координатою». З основної тотожності ми можемо отримати визначення температури та тиску як частинних похідних внутрішньої енергії:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (8.12)$$

Це означає, що якщо ми знаємо залежність  $U(S, V)$ , ми можемо повністю описати всі термодинамічні властивості системи.

У багатьох практичних задачах (особливо у фізиці конденсованого стану) процеси відбуваються не при сталій ентропії, а при сталій температурі. У таких випадках внутрішня енергія  $U$  перестає бути зручною характеристикою, оскільки система обмінюється теплом із термостатом. Для опису таких систем використовується *вільна енергія Гельмгольца*  $F$ , яка отримується шляхом перетворення Лежандра від внутрішньої енергії:

$$F = U - TS. \quad (8.13)$$

Знайдемо повний диференціал  $dF$ :

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) = (T dS - P dV) - (T dS + S dT), \\ dF &= -S dT - P dV. \end{aligned} \quad (8.14)$$

З цього виразу чітко видно, що природними змінними для вільної енергії є температура  $T$  та об'єм  $V$ . Фізичний зміст вільної енергії можна описати двома аспектами:

1. Максимальна робота. У стаціонарному ізотермічному процесі зміна вільної енергії дорівнює (із протилежним знаком) максимальній роботі, яку може виконати система:

$$\delta A_{max} = -dF. \quad (8.15)$$

Саме тому її називають «вільною» — це та частина внутрішньої енергії, яку можна перетворити на корисну роботу. Решта енергії  $TS$  є «зв'язаною» і розсіюється у вигляді тепла.

2. Критерій рівноваги. При сталих  $T$  та  $V$  система перебуває у стані рівноваги, коли її вільна енергія мінімальна

$$dF = 0, d^2 F > 0. \quad (8.16)$$

Отже, перший принцип дав нам енергетичний баланс. Ентропія дозволила переписати його в термінах координат стану. Вільна енергія стала інструментом для опису систем у термостаті. Далі можемо перейти до другого принципу термодинаміки (закону зростання ентропії).

### 8.1.2. II принцип термодинаміки

Якщо перший принцип лише забороняв виникнення енергії з нічого, то другий принцип вказує, куди саме ця енергія має тенденцію рухатися. У посібнику цей параграф потрібний для розуміння незворотності реальних процесів.

*Другий принцип термодинаміки визначає напрямок перебігу макроскопічних процесів у природі. Він постулює існування ще однієї фундаментальної функції стану — ентропії  $S$  — та вказує на неможливість повного перетворення теплоти в корисну роботу без додаткових змін у навколишньому середовищі.*

Існує кілька еквівалентних формулювань цього закону, які виникли в ході аналізу роботи теплових машин:

Формулювання Клаузіуса: Теплота не може самочинно переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого.

Формулювання Кельвіна — Планка: Неможливо побудувати періодично діючу машину, єдиним результатом роботи якої було б

охолодження теплового резервуара та виконання еквівалентної кількості механічної роботи (заборона вічного двигуна другого роду).

Для кількісного опису другого принципу використовується поняття ентропії. Для оборотного (рівноважного) процесу зміна ентропії визначається відношенням отриманої теплоти до абсолютної температури:

$$dS = \frac{\delta Q_{об}}{T}. \quad (8.17)$$

Для необоротних (реальних) процесів виконується нерівність Клаузіуса:

$$dS > \frac{\delta Q_{необ}}{T}. \quad (8.18)$$

Узагальнюючи ці два випадки, маємо основне рівняння для зміни ентропії:

$$T dS \geq \delta Q. \quad (8.19)$$

Розглянемо адіабатно ізольовану систему ( $\delta Q = 0$ ). У такій системі  $dS \geq 0$ . Це означає, що в ізольованих системах ентропія може або зростати (у необоротних процесах), або залишатися сталою (у граничному випадку ідеально оборотних процесів). Вона ніколи не може зменшуватися самочинно. Це веде до стану термодинамічної рівноваги, якому відповідає максимум ентропії. Коли система досягає цього максимуму, будь-які макроскопічні зміни в ній припиняються.

Другий принцип термодинаміки має статистичну природу. Людвіг Больцман показав, що ентропія є мірою неупорядкованості системи та пов'язана зі *статистичною вагою*  $\Omega$  — кількістю мікростанів, якими реалізується даний макростан:

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (8.20)$$

де  $k_B$  — стала Больцмана. З цього погляду закон зростання ентропії — це просто закон переходу системи з менш імовірних (більш упорядкованих) станів у більш імовірні (хаотичні).

Об'єднуючи перший і другий закони, ми отримуємо фундаментальне рівняння Гіббса для повного диференціала внутрішньої енергії:

$$dU = T dS - P dV + \mu dN. \quad (8.21)$$

Тут ми додали член  $\mu dN$  для опису систем зі змінною кількістю частинок, що важливо для фізики напівпровідників. З цього рівняння видно, що ентропія  $S$  є природною змінною для енергії  $U$ , а температура  $T$  є її спряженим параметром:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}. \quad (8.22)$$

Другий принцип термодинаміки накладає жорсткі обмеження на перетворення енергії: хоча повна енергія зберігається (за першим принципом), її «якість» постійно деградує. Ентропія виступає стрілою часу в макросвіті, вказуючи напрямком від порядку до хаосу. Розуміння ентропійних процесів дає змогу реалізовувати розрахунок ККД двигунів, описувати хімічні реакції та стабільність наноструктур при скінченних температурах.

### 8.1.3. III принцип термодинаміки

Якщо другий принцип описував «стрілу часу» через зростання ентропії, то третій принцип визначає поведінку матерії в екстремальних умовах — при наближенні до абсолютного нуля температури.

Третій принцип термодинаміки, сформульований Вальтером Нернстом у 1906 році та доповнений Максом Планком у 1911 році, описує поведінку ентропії та інших термодинамічних функцій при наближенні абсолютної температури до нуля.

Згідно з формулюванням Планка, при наближенні температури до абсолютного нуля ентропія будь-якої рівноважної системи, що знаходиться в основному стані, прямує до певної універсальної сталої, яку можна прийняти рівною нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (8.23)$$

Це означає, що при  $T = 0$  система знаходиться в єдиному можливому квантовому стані (основному стані), і статистична вага цього макростану  $\Omega = 1$ . Відповідно до формули Больцмана  $S = k_B \ln 1 = 0$ .

Більш загальне формулювання (формулювання Нернста — Саймона) стверджує: при абсолютному нулі температури будь-який ізотермічний процес, що переводить систему з одного рівноважного стану в інший, відбувається без зміни ентропії:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (8.24)$$

Це означає, що при  $T = 0$  ентропія перестає залежати від будь-яких параметрів системи (тиску, об'єму, напруженості магнітного поля тощо).

Третій принцип термодинаміки завершує логічну будову термодинаміки, встановлюючи початок відліку для ентропії. Його значення виходить далеко за межі класичної фізики, оскільки він прямо вказує на «виморожування» ступенів вільності системи при низьких температурах. Для експериментальної фізики цей закон є фундаментом криогенної техніки, постулюючи неможливість досягнення абсолютного нуля, але відкриваючи шлях до вивчення надпровідності, надплинності та інших макроскопічних квантових явищ, де тепловий хаос повністю поступається місцем квантовому порядку.

## 8.2. Мікроканонічний та канонічний розподіли

Статистична механіка базується на припущенні, що ми не можемо (і не повинні) відстежувати мікроскопічний рух кожної частинки. Замість цього ми розглядаємо систему ймовірно, використовуючи концепцію стат-ансамблів.

*Статистичний ансамбль* — це набір великої кількості уявних копій даної системи, що знаходяться в однакових макроскопічних умовах, але в різних мікростанах.

Для обґрунтування переходу від усереднення за часом (яке робить прилад) до усереднення за ансамблем використовується *ергодична гіпотеза*: за достатньо великий проміжок часу траєкторія ізольованої системи в фазовому просторі проходить через усі доступні точки (мікростани), що відповідають даній енергії. Це дозволяє замінити спостереження за однією системою протягом тривалого часу на миттєве «фото» ансамблю систем.

Розглянемо ізольовану систему з фіксованою енергією  $E$  (в межах вузького шару  $\Delta E$ ), об'ємом  $V$  та кількістю частинок  $N$ . Основний постулат говорить, що для ізольованої системи в стані рівноваги всі мікростани, що відповідають заданій енергії  $E$ , є рівноймовірними. Ймовірність  $w_n$  знайти систему в  $n$ -му квантовому стані:

$$w_n = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & , \quad E \leq E_n \leq E + \Delta E \\ 0 & , \quad E_n \notin \Delta E \end{cases} . \quad (8.25)$$

де  $\Omega(E)$  — статистична вага (кількість доступних мікростанів). Зв'язок із термодинамікою здійснюється через ентропію Больцмана:

$$S = k_B \ln \Omega(E). \quad (8.26)$$

Цей є *мікроканонічний розподіл*.

Використання дельта-функції Дірака  $\delta(x)$  дозволяє подати мікроканонічний розподіл у більш компактному та математично універсальному вигляді, що особливо зручно при переході від дискретних рівнів до неперервного спектра енергії. У такому представленні ймовірність  $w_n$  того, що система перебуває у стані  $n$  з енергією  $E_n$  при заданій енергії макростану  $E$ , записується як:

$$w_n = \frac{1}{\rho(E)} \delta(E - E_n). \quad (8.27)$$

Тут функція  $\rho(E)$  називається густиною станів і визначається як сума дельта-функцій за всіма можливими квантовими станами системи:

$$\rho(E) = \sum_n \delta(E - E_n). \quad (8.28)$$

Отже, мікроканонічний розподіл є фундаментальним, але незручним для практичних розрахунків, оскільки в реальності важко забезпечити повну ізоляцію системи.

Розглянемо систему у термостаті. Розглянемо систему  $A$ , яка знаходиться в тепловому контакті з набагато більшою системою  $T$  (термостатом). Повна система  $A + T$  є ізольованою з сумарною енергією  $E_{total} = E_A + E_T = const$ .

*Термостат* — це система настільки велика, що обмін енергією з системою  $A$  не змінює її температуру.

Ймовірність того, що система  $A$  перебуває у стані з енергією  $E_n$ , пропорційна кількості мікростанів, доступних для термостата при енергії  $E_T = E_{total} - E_n$ :

$$w_n \sim \Omega_T(E_{total} - E_n). \quad (8.29)$$

Оскільки  $E_n \ll E_{total}$ , розкладемо логарифм статистичної ваги термостата (тобто його ентропію  $S_T = k_B \ln \Omega_T$ ) в ряд Тейлора:

$$\ln \Omega_T(E_{total} - E_n) \approx \ln \Omega_T(E_{total}) - \frac{\partial \ln \Omega_T}{\partial E_T} E_n + \dots$$

Враховуючи визначення температури  $\frac{\partial S_T}{\partial E_T} = \frac{1}{T}$ , отримуємо:

$$\ln w_n \sim -\frac{E_n}{k_B T}. \quad (8.30)$$

Це дає нам канонічний розподіл Гіббса:

$$w_n = \frac{1}{Z} e^{\frac{-E_n}{k_B T}}. \quad (8.31)$$

де  $Z$  — статистична сума, яка визначається з умови нормування  $\sum w_n = 1$ :

$$Z = \sum_n e^{\frac{-E_n}{k_B T}}. \quad (8.32)$$

Знаючи  $Z$ , можна розрахувати всі термодинамічні характеристики системи, наприклад, внутрішню енергію:

$$U = \langle E \rangle = \sum w_n E_n = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (8.33)$$

чи ентропію (виходячи з першого начала термодинаміки):

$$S = k_B \ln Z + \frac{U}{T}. \quad (8.34)$$

Канонічний розподіл показує, що при скінченній температурі система не «завмирає» в основному стані, а з певною імовірністю заселяє збуджені рівні. Експоненційний множник (множник Больцмана) визначає цей розподіл: чим вища енергія рівня порівняно з тепловою енергією, тим менша ймовірність його заселення.

## Тема 9. Класична статистика

Ми підійшли до розділу, який є «золотою серединою» між чистою механікою та термодинамікою. У попередніх темах ми заклали фундамент загальних ансамблів Гіббса, а тепер застосуємо їх до систем, де квантові ефекти (як-от нерозрізненість часток чи принцип Паулі) ще не відіграють вирішальної ролі.

Класична статистика описує макроскопічні системи, що складаються з величезної кількості часток, рух яких підпорядковується законам класичної механіки. Головною особливістю цього підходу є те, що ми розглядаємо частинки як ідентичні, але розрізнені. Це означає, що ми можемо (принаймні теоретично) пронумерувати кожен молекулу та відстежити її траєкторію у фазовому просторі. Класична статистика працює ідеально для розріджених газів при високих температурах. Критерієм «класичності» системи є умова, за якої середня відстань між частинками набагато більша за їхню середню де-бройлівську довжину хвилі:

$$\lambda_D = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}.$$

У цій межі квантові статистики Фермі-Дірака та Бозе-Ейнштейна збігаються до класичної статистики Максвелла-Больцмана.

### 9.1. Розподіл Максвелла-Больцмана

У класичній статистичній фізиці стан однієї частинки повністю визначається її положенням у фазовому просторі — уявному шестивимірному просторі, осями якого є три декартові координати ( $x, y, z$ ) та три компоненти імпульсу ( $p_x, p_y, p_z$ ).

Для того, щоб підрахувати кількість станів у класичній системі, ми розбиваємо фазовий простір на елементарні комірки. Хоча ми працюємо в межах класичної наближеності, розмір такої комірки задається сталою Планка, що дозволяє уникнути парадоксів при обчисленні ентропії (парадокс Гіббса). Елементарний об'єм фазового простору для однієї частинки дорівнює:

$$d\Gamma = \frac{dq_x dq_y dq_z dp_x dp_y dp_z}{h^3} = \frac{d^3q d^3p}{h^3}. \quad (9.1)$$

Згідно з канонічним розподілом Гіббса, ймовірність  $dw$  того, що частинка знаходиться в елементі фазового об'єму  $d\Gamma$  з енергією  $E(p, q)$ , визначається виразом:

$$dw = A e^{-\frac{E(p,q)}{k_B T}} d\Gamma, \quad (9.2)$$

де  $A$  — нормувальна стала. Для нерелятивістської частинки в зовнішньому полі потенціальної енергії  $U(q)$  повна енергія  $E$  є сумою кінетичної та потенціальної енергій:

$$E(p, q) = \frac{p^2}{2m} + U(q). \quad (9.3)$$

Оскільки енергія розпадається на суму двох незалежних доданків (що залежать лише від імпульсів та лише від координат), загальну ймовірність можна представити як добуток двох незалежних імовірностей:

$$dw = \underbrace{\left( A_p \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) d^3 p \right)}_{\text{Розподіл Максвелла}} \underbrace{\left( A_q \exp\left(-\frac{U(q)}{k_B T}\right) d^3 q \right)}_{\text{Розподіл Больцмана}}. \quad (9.4)$$

Якщо ми інтегруємо загальний розподіл за всіма можливими координатами (тобто розглядаємо частинку в будь-якій точці об'єму  $V$ ), ми отримуємо розподіл Максвелла. Він описує статистику хаотичного теплового руху частинок.

Ймовірність того, що компоненти швидкості знаходяться в інтервалах  $[v_x, v_x + dv_x], [v_y, v_y + dv_y], [v_z, v_z + dv_z]$ :

$$dw_v = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z. \quad (9.5)$$

Якщо (9.5) записати використовуючи сферичні координати, тоді отримаємо функцію

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left( \frac{-m v^2}{2k_B T} \right).$$

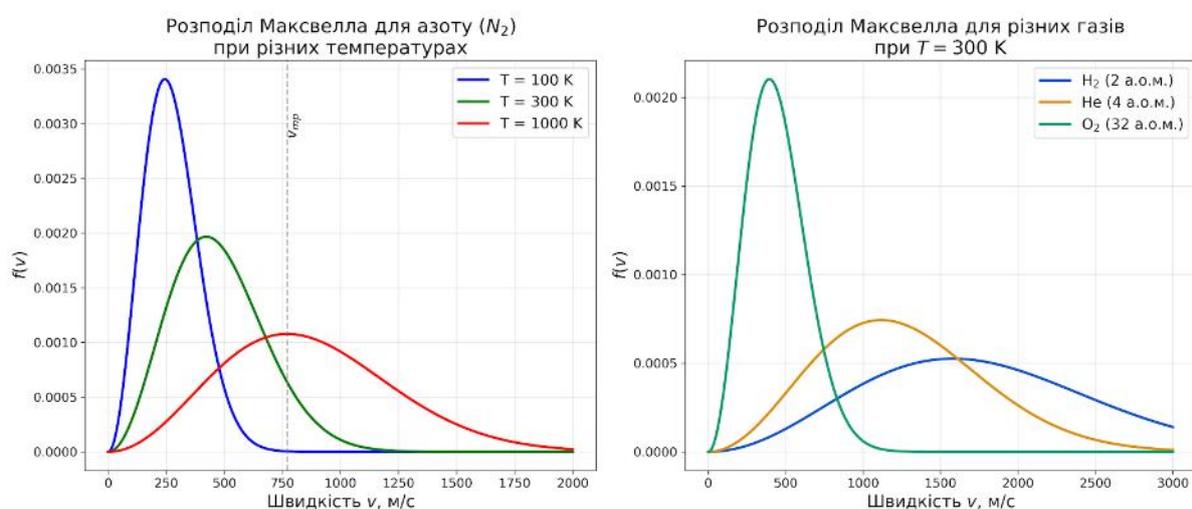


Рисунок 5.1. Вплив температури (лівий графік) та маси частинок (правий графік) на розподіл Максвелла.

Якщо ж ми проінтегруємо загальний вираз за всіма можливими імпульсами, ми отримаємо ймовірність знаходження частинки в певному місці простору. Цей розподіл показує, як зовнішні поля (наприклад, гравітаційне) впливають на концентрацію часток  $n(q)$ :

$$n(q) = n_0 e^{-\frac{U(q)}{k_B T}}. \quad (9.6)$$

Отже, розподіл Максвелла-Больцмана є універсальним законом класичної статистики. Його головна особливість полягає в тому, що розподіл часток за швидкостями не залежить від їхнього положення в

просторі, а розподіл за координатами (концентрація) не залежить від їхніх швидкостей. Це дозволяє аналізувати теплові та силові ефекти в системі незалежно один від одного, що значно спрощує розв'язання задач кінетики та термодинаміки ідеальних систем.

## Тема 10. Квантова статистика

Квантова статистика є логічним розвитком статистичних методів Гіббса для систем, де стає суттєвим хвильовий характер руху частинок. У цьому розділі ми відмовляємося від класичного уявлення про частинки як про «маленькі кульки», які можна пронумерувати, і переходимо до опису колективів тотожних квантових часток. Ми використовуємо такі твердження:

1. Принцип тотожності та нерозрізненості. Фундаментальною основою квантової статистики є принцип тотожності. У квантовій механіці неможливо експериментально відрізнити одну однакову частку від іншої (наприклад, два електрони). Це призводить до того, що стан системи при перестановці двох тотожних часток місцями повинен залишатися фізично еквівалентним початковому.

2. Роль спіну та симетрія хвильових функцій. Поведінка колективу частинок залежить від їхнього власного моменту імпульсу — спіну. Згідно з теоремою Паулі про зв'язок спіну зі статистикою, всі елементарні частки та їхні агрегати діляться на два великі класи:

а) *ферміони* (статистика Фермі-Дірака) — це частинки з напівцілим спіном ( $s = 1/2, 3/2, \dots$ ), такі як електрони, протони та нейтрони. Їхня сумарна хвильова функція є антисиметричною. Для них діє принцип заборони Паулі, який стверджує, що у кожному квантовому стані може перебувати не більше однієї частки.

б) *бозони* (статистика Бозе-Ейнштейна) — частинки з цілим спіном ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ), такі як фотони, фонони або атоми гелію-4. Їхня хвильова функція є симетричною. Для них не існує обмежень на кількість часток в одному стані, що призводить до таких унікальних явищ, як бозе-конденсація та надплинність.

3. Перехід до класичної межі. Важливо розуміти, що квантові ефекти проявляються лише тоді, коли густина частинок настільки велика, що їхні хвильові пакети починають перекриватися. При зменшенні концентрації або значному підвищенні температури обидві квантові статистики плавно переходять у вже знайому нам класичну статистику Максвелла-Больцмана.

### 10.1. Статистика Бозе-Айнштайна

Розглянемо виведення статистики Бозе-Ейнштейна комбінаторним методом. Цей метод базується на знаходженні такого розподілу часток за енергетичними станами, який реалізується найбільшою кількістю мікростанів (тобто має максимальну термодинамічну ймовірність  $W$ ).

Розглянемо систему з  $N$  тотожних бозонів. Розіб'ємо весь енергетичний спектр на групи (шари), кожна з яких містить  $g_i$  близьких квантових станів із середньою енергією  $\epsilon$ . Нехай у  $i$ -й групі знаходиться  $n_i$  часток. Головна особливість бозонів це те, що ми не можемо розрізнити частинки між собою і в кожному з  $g_i$  станів може перебувати будь-яка кількість частинок.

Задача зводиться до того, скількома способами можна розмістити  $n_i$  однакових частинок у  $g_i$  комірках. У комбінаториці це задача про «кульки та перегородки». Щоб розділити  $n_i$  частинок на  $g_i$  груп, нам потрібно  $g_i - 1$  перегородок. Загальна кількість об'єктів (часток і перегородок) дорівнює  $(n_i + g_i - 1)$ . Кількість способів розмістити ці перегородки серед частинок (кількість мікростанів для  $i$ -ї групи) становить:

$$W_i = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (10.1)$$

Повна термодинамічна ймовірність системи — це добуток ймовірностей для всіх енергетичних шарів:

$$W = \prod_i W_i = \frac{\prod (n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}. \quad (10.2)$$

Система перебуває у стані рівноваги, коли її ентропія  $S = k_B \ln W$  максимальна. Оскільки логарифм — функція монотонна, ми будемо шукати максимум  $\ln W$ . Використовуючи формулу Стірлінга ( $\ln x! \approx x \ln x - x$ ) та враховуючи, що  $n_i, g_i \gg 1$ :

$$\ln W = \sum_i [(n_i + g_i) \ln(n_i + g_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i]. \quad (10.3)$$

Ми шукаємо максимум цієї функції за додаткових умов збереження повного числа часток та повної енергії:

$$\begin{aligned} \sum_i n_i = N = \text{const} &\rightarrow \sum \delta n_i = 0, \\ \sum_i n_i \epsilon_i = E = \text{const} &\rightarrow \sum \epsilon_i \delta n_i = 0. \end{aligned}$$

Використовуємо метод невизначених множників Лагранжа:

$$\delta (\ln W - \alpha \sum n_i - \beta \sum n_i \epsilon_i) = 0. \quad (10.4)$$

де  $\alpha$  та  $\beta$  — множники Лагранжа.

Проваріюємо (10.4) за  $n_i$ :

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} - \alpha - \beta \epsilon_i = 0.$$

Врахуємо явний вигляд (10.3):

$$\ln(n_i + g_i) + 1 - \ln n_i - 1 - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

і спростимо

$$\ln \frac{n_i + g_i}{n_i} = \alpha + \beta \epsilon_i.$$

Переходимо від логарифмів до експонент:

$$1 + \frac{g_i}{n_i} = e^{\alpha + \beta \epsilon_i}.$$

Виражаємо середнє число часток у стані  $\langle n_i \rangle = \frac{n_i}{g_i}$  :

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1}. \quad (10.5)$$

Вияснено фізичний зміст множників Лагранжа  $\alpha$  та  $\beta$ .

Згідно з постулатом Больцмана, ентропія системи  $S$  пов'язана з кількістю мікростанів (термодинамічною ймовірністю  $W$ ):

$$S = k_B \ln W. \quad (10.6)$$

Коли ми шукали максимум функціонала

$$\Phi = \ln W - \alpha \sum n_i - \beta \sum n_i \epsilon_i = \ln W - \alpha \sum n_i - \beta E = \ln W - \alpha N - \beta E, \quad (10.7)$$

то ми фактично шукали стан з максимальною ентропією при заданих обмеженнях. У точці максимуму частинні похідні ентропії за енергією та числом частинок будуть прямо пов'язані з нашими множниками. З (10.7):

$$\frac{\partial S}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln W}{\partial E}, \quad \frac{\partial S}{\partial N} = k_B \frac{\partial \ln W}{\partial N}. \quad (10.8)$$

А з фундаментального рівняння термодинаміки (8.11) для диференціала ентропії маємо:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN.$$

Звідси випливає термодинамічне визначення температури:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}. \quad (10.9)$$

З (10.7)

$$\frac{\partial \Phi}{\partial E} = \frac{\partial \ln W}{\partial E} - \frac{\partial(\alpha \sum n_i)}{\partial E} - \beta \rightarrow 0 = \frac{\partial \ln W}{\partial E} - \beta \rightarrow \beta = \frac{\partial \ln W}{\partial E}.$$

Отже, з останнього виразу і (8.10) маємо

$$\frac{\partial S}{\partial E} = k_B \beta.$$

А якщо прирівняти останній вираз і (10.9), тоді ясно, що  $\beta = 1/(k_B T)$ . Аналогічно, беручи похідну від (10.7) та від ентропії по  $N$  визначаємо, що  $\alpha = -\mu/(k_B T)$ .

Таким чином отримуємо розподіл Бозе-Ейнштейна.

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} - 1}. \quad (10.10)$$

Оскільки  $\langle n_i \rangle$  не може бути від'ємним, знаменник завжди має бути додатним. Це накладає жорстку умову на хімічний потенціал бозонів:  $\mu < \epsilon_{\min}$  (хімічний потенціал завжди лежить нижче найнижчого енергетичного рівня). Також на відміну від класичного випадку (де ми мали б просто експоненту), «-1» у знаменнику робить імовірність заселення низьких рівнів набагато вищою. Бозони «люблять» збиратися разом у станах з низькою енергією.

Статистика Бозе-Ейнштейна описує системи тотожних часток із цілим спіном, у яких необмежена кількість об'єктів може перебувати в одному квантовому стані. Розподіл виводиться через максимізацію статистичної ймовірності за умови збереження енергії та числа часток, що визначає вигляд середніх чисел заповнення через температуру й хімічний потенціал. Головним наслідком цієї моделі є ефект «скупчення» часток на низьких енергетичних рівнях, що зумовлює виникнення конденсату Бозе-Ейнштейна при наднизьких температурах.

## 10.2. Статистика Фермі-Дірака

Статистика Фермі-Дірака описує системи тотожних часток із напівцілим спіном (ферміонів), таких як електрони, протони або нейтрони. На відміну від бозонів, для ферміонів діє принцип заборони Паулі: у кожному конкретному квантовому стані може перебувати не більше однієї частки ( $n_k \leq 1$ ).

Використаємо вже знайомий нам метод найбільш імовірного розподілу. Нехай ми маємо групу з  $g_i$  близьких енергетичних станів, у яких потрібно розмістити  $n_i$  частинок.

Оскільки в кожній «комірці» може бути або одна частинка, або жодної, задача зводиться до вибору  $n_i$  станів із  $g_i$  доступних. Кількість таких комбінацій визначається як кількість сполук:

$$W_i = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}. \quad (10.11)$$

Повна термодинамічна ймовірність системи:

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}. \quad (10.12)$$

Застосовуючи формулу Стірлінга та метод невизначених множників Лагранжа для функціонала  $\Phi = \ln W - \alpha \sum n_i - \beta \sum n_i \epsilon_i$ , отримуємо умову екстремуму:

$$\ln \frac{g_i - n_i}{n_i} = \alpha + \beta \epsilon_i. \quad (10.13)$$

Після ідентифікації констант (аналогічним методом як у попередньому параграфі  $\beta = 1 / (k_B T)$ ,  $\alpha = -\mu / (k_B T)$ . ) отримуємо середнє число заповнення для ферміонів:

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} + 1}. \quad (10.10)$$

Найважливішою особливістю статистики Фермі — Дірака є поведінка системи при абсолютному нулі температур. У цьому випадку функція розподілу перетворюється на «сходинок»:

Якщо  $\epsilon_i < \mu$ , то  $\langle n_i \rangle = 1$  (всі нижні стани повністю заповнені).

Якщо  $\epsilon_i > \mu$ , то  $\langle n_i \rangle = 0$  (всі верхні стани вільні).

Хімічний потенціал при  $T = 0$  називають енергією Фермі  $\epsilon_F$ . Це гранична енергія, вище якої при абсолютному нулі стани залишаються порожніми.

Отже, статистика Фермі-Дірака пояснює стабільність атомів, провідність металів та структуру білих карликів. На відміну від класичного

газу, фермі-газ навіть при абсолютному нулі має величезну кінетичну енергію (через те, що частки змушені «займати чергу» на вищі рівні), що створює потужний тиск виродження.

## ПІСЛЯМОВА

Завершуючи вивчення другої частини курсу «Теоретична фізика», ми можемо озирнутися на пройдений шлях — від перших кроків у квантовій імовірності до складних колективних ефектів у квантових статистиках. Цей посібник був побудований як місток між мікросвітом одиничних часток та макросвітом статистичних ансамблів.

У перших розділах ми переконалися, що лапласівський детермінізм поступається місцем хвильовій функції та принципу суперпозиції. Ми навчилися розв'язувати рівняння Шредінгера для найпростіших моделей, як-от потенціальна яма чи гармонічний осцилятор, що дозволило зрозуміти природу енергетичних спектрів. Поняття спіну та моменту кількості руху відкрили нам шлях до опису реальних атомних систем, де панує центрально-симетричне поле.

Проте справжня потужність теоретичної фізики проявилася у другій частині книги, де ми перейшли до опису систем із величезною кількістю ступенів вільності. Ви бачили, як закони термодинаміки та розподіли Гіббса виникають із глибоких статистичних міркувань. Класична статистика Максвелла–Больцмана та квантові статистики Бозе–Ейнштейна і Фермі–Дірака — це не просто набір формул, а фундаментальні закони, що пояснюють провідність металів, стабільність зірок та випромінювання напівпровідникових наноструктур.

Для вас, як для майбутніх вчителів, опанування цим апаратом має особливе значення. Викладання фізики в сучасній школі вимагає не лише знання шкільної програми, а й глибокого розуміння того, «як влаштований світ» на рівні першопринципів. Саме цей аналітичний фундамент дозволить вам відповідати на найскладніші запитання учнів та вільно орієнтуватися у стрімкому розвитку високих технологій.

Теоретична фізика ніколи не буває завершеною. Кожен розв'язаний інтеграл та виведена формула — це лише крок до нових горизонтів пізнання. Сподіваємося, що цей посібник став для вас надійним дороговказом у цьому інтелектуальному пошуку.

## Список використаних джерел

1. Бойчук В. І. Квантова механіка – Дрогобич: Редакційно-видавничий відділ ДДПУ ім. І. Франка, 2016. – 368 с.
2. Вакарчук І. О. Квантова механіка : підручник 4-те вид., доп. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2012. – 872 с.
3. Глауберман А. Ю. Квантова механіка. - Львів, 1962.
4. Давидов О. С. Квантова механіка: підручник. – К.: Електронне видання, 2013.
5. Юхновський І. Р. Основи квантової механіки. - Київ: Либідь, 2002. - 392 с.
6. Landau L. D., Lifshitz E. M. Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory. Course of Theoretical Physics. V.3 . Pergamon Press, 1991. – 674 p.
7. Апостолов С. С., Єзерська О. В. Основи квантової механіки. Теорія та практичні завдання : навч.-метод. посіб.. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2021. – 140 с..
8. Гречко Л.Г., Єжов С.М., Сугаков В.О. Збірник задач із теоретичної фізики. Квантова механіка: К.: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2013. – 215 с.
9. Basdevant J.-L., Dalibard J. Quantum Mechanics. – Springer-Verlag, Berlin, 2002. – 512 p.
10. Flugge S. Practical Quantum mechanics – Springer-Verlag, Berlin, 1994. – 648 p.
11. Ткачук В. М. Фундаментальні проблеми квантової механіки Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2011 - 143 с.
12. Blinder S. M. Introduction to Quantum Mechanics (Second Edition) – Elsevier, 2022 – 416 p.
13. House J.E. Fundamentals of Quantum Mechanics – Elsevier, 2018 – 362 p.