

Конспект з квантової механіки

Андрій Жугаєвич (<http://zhugayevych.me>)

28 липня 2022 р.

I	Принципи квантової механіки	4
1	Математичний апарат квантової механіки	4
2	Фізичні принципи квантової механіки	5
II	Одночастинкове рівняння Шредингера	8
3	Одночастинкове рівняння Шредингера	8
3.1	Координатне представлення	8
3.2	Стаціонарне рівняння Шредингера	8
3.3	Імпульсне представлення	10
3.4	Гаусів пакет	10
4	Точні розв'язки рівняння Шредингера у просторі довільної розмірності	10
4.1	Вільна частинка	10
4.2	Потенціальний ящик	11
4.3	Сферично симетричний потенціал	11
4.4	Гармонічний осцилятор	12
5	Одновимірне рівняння Шредингера: спектр	13
5.1	Прямокутна яма	13
5.2	Дельта-яма	14
5.3	Взаємодія двох потенціальних ям	14
5.4	Кусково-інтегровні потенціали	15
6	Одновимірне рівняння Шредингера: проходження бар'єру	16
6.1	Загальна теорія	16
6.2	Прямокутний бар'єр	17
6.3	Резонансне тунелювання і квазістаціонарні рівні	17
7	Частинка в центральному полі: спектр	17
7.1	Оператор моменту імпульсу	17
7.2	Сферична яма	18
7.3	Кулонівський потенціал	19
8	Частинка в центральному полі: задача розсіювання	20
8.1	Загальні поняття	20
8.2	Розсіювання на сфері	20
9	Частинка в періодичному потенціалі	21
9.1	Загальна теорія	21
9.2	Гребінка Дірака	22
10	Спін	23
III	Дискретні системи	25
11	Осциляції Рабі	25
12	Формула Ландау–Зенера	26
IV	Наближені методи	28
13	Квазікласичне наближення	28
14	Варіаційний метод	29
15	Стаціонарна теорія збурень	30
16	Нестаціонарна теорія збурень	31
16.1	Обмежені в часі збурення	31
16.2	Збурення з обмеженою зміною в часі	32
16.3	Періодичне збурення. Нерезонансний випадок	32
16.4	Періодичне збурення. Випадок резонансу	33
16.5	Переходи в неперервному спектрі	34

V Багаточастинкові системи	35
17 Багаточастинкові системи: загальна теорія	35
18 Система електронів	36
18.1 Детермінант Слейтера	36
18.2 Простір Фока	37
18.3 Оператори народження і знищення	39
18.4 Спін-орбіталі	40
18.5 Метод Хартрі–Фока	41
18.6 Метод Хартрі–Фока у випадку незалежного від спіну гамільтоніану	42
18.7 Метод Хартрі–Фока для спарованих електронів	43
18.8 Метод функціонала густини	44
18.9 Слабковзаємодіючі системи	45
VI Чисельні методи	47
19 Чисельні методи: загальна теорія	47
20 Метод лінійної комбінації базисних функцій	47
20.1 Базис гаусових орбіталей	48
20.2 Метод лінійної комбінації атомних орбіталей в методі Хартрі–Фока	49
20.3 Наближення нульового диференційного перекриття	50
20.4 Трансляційно інваріантні системи	51
VII Фізичні моделі	53
21 Взаємодія квантових систем з електромагнітним полем	53
21.1 Рівняння Паулі	53
21.2 Випромінювання і поглинання електромагнітних хвиль	53
22 Двоатомна молекула	54
Література	56
Література	56

Передмова

Даний конспект лекцій пишеться в дусі фундаментального підручника Ландау [1] — тобто для фізиків-теоретиків. За стилем і обсягом викладеного матеріалу він більше відповідає посібнику (“handbook”), ніж підручнику (“textbook”). Аналогічно підручнику Ландау [1], даний конспект не розрахований для “першого читання” і, безперечно, не може замінити [1], однак є важливим доповненням останнього в таких пунктах:

- Чітко і лаконічно викладено математичний формалізм і фізичні принципи квантової механіки.
- Розширено клас важливих прикладів (частково з [3]): еволюція гаусового пакету в однорідному полі, дельта-потенціал, багатовимірні точно розв’язні задачі, резонансне тунелювання тощо.
- Зонний спектр включено до основної частини курсу — у десятитомнику Ландау цей матеріал розміщено в 9-му томі.
- Розібрано приклади на матрицю густини.
- Детальніше розглянуто багаточастинкові системи.
- Розглянуто чисельні методи.

Крім того в конспекті немає розв’язання рівнянь в частинних похідних — є лише розв’язки, математичну техніку можна знайти в математичних посібниках, наприклад [4].

Розділ I

Принципи квантової механіки

§1. Математичний апарат квантової механіки

Основним математичним об'єктом у квантовій механіці є сепарабельний гільбертів простір. В цьому параграфі викладені основи аналізу в таких просторах.

Нагадаємо, що *скалярний добуток* задається властивостями:

- 1) $\langle \phi | \psi \rangle = \overline{\langle \psi | \phi \rangle}$,
- 2) $\langle \phi | \lambda \psi \rangle = \lambda \langle \phi | \psi \rangle$,
- 3) $\langle \phi | \psi_1 + \psi_2 \rangle = \langle \phi | \psi_1 \rangle + \langle \phi | \psi_2 \rangle$,
- 4) $\langle \psi | \psi \rangle \geq 0$, причому рівність досягається лише при $\psi = 0$.

Гільбертів простір \mathcal{H} — це повний (всяка фундаментальна послідовність збігається) нескінченновимірний евклідів простір (лінійний простір зі скалярним добутком). Гільбертів простір самоспряжений, тому лінійні функціонали ототожнюються з білінійними формами: $\langle \phi | A \psi \rangle \equiv \langle \phi | A | \psi \rangle$. Ми використовуємо позначення Дірака: елементи гільбертового простору позначаємо *кет-векторами* $|\psi\rangle$, а елементи спряженого простору — *бра-векторами* $\langle \psi|$. Спряжені оператори визначаються рівністю: $\forall \phi, \psi \in \mathcal{H} \langle A^+ \phi | \psi \rangle = \langle \phi | A \psi \rangle$.

Спектр оператора A — це множина таких чисел a , що оператор $A - a$ необоротний. Він однозначно розкладається на *точковий* і *неперервний* спектри. Перший — це множина власних значень, тобто розв'язків рівняння $A\psi = a\psi$. Другий — це множина таких a , що оператор $(A - a)^{-1}$ визначений, але не скрізь.

Оператор A називається *самоспряженим* (*ермітовим*), якщо $A^+ = A$. В гільбертовому просторі спектр самоспряженого оператора дійсний, власні функції ортогональні, а для самого оператора визначене спектральне розв'инення $A = \int a dP(a)$, де P — спектральна функція така, що $P(a)$ — проєктор, і P зростає від $P(-\infty) = 0$ до $P(+\infty) = 1$. Будь-яка функція від оператора в термінах спектрального розв'инення має вигляд $f(A) = \int f(a) dP(a)$. Оператор називається *компактним*, якщо він всяку слабо збіжну послідовність (збіжність за скалярним добутком) переводить у сильно збіжну (збіжність за нормою). У банаховому просторі (повному нормованому просторі) спектр компактного оператора чисто точковий: злічений з точкою згущення на нескінченності (або взагалі скінченний), причому кратність виродження спектру скінченна. Оператор, зберігаючий скалярний добуток, називається *унітарним*, він задовольняє співвідношення $U^{-1} = U^+$. Унітарний оператор завжди можна подати у вигляді $U = \exp(iA)$, де A — деякий самоспряжений оператор. *Проєктором* називається такий оператор P , що $P^2 = P$. $\forall \psi \in \mathcal{H}$ вектор $P\psi$ належить підпростору проєктування, $\text{tr} P$ дає розмірність цього підпростору. Якщо $\{\phi_n\}$ — ортонормований базис підпростору проєктування, то $P = \sum_n |\phi_n\rangle\langle \phi_n|$.

Гільбертів простір називається *сепарабельним*, якщо в ньому існує зліченна скрізь щільна множина. Основні властивості сепарабельних гільбертових просторів такі:

1. Всі сепарабельні гільбертові простори ізоморфні між собою.
2. Існує ортогональна проєкція будь-якого елемента $\psi \in \mathcal{H}$ на будь-який замкнутий підпростір \mathcal{M} , причому розклад $\psi = \psi_{\mathcal{M}} + \psi_{\mathcal{M}^\perp}$ єдиний. Тому існує поняття прямої суми і різниці замкнутих підпросторів.

3. Існує повний ортонормований базис $\{\phi_n\}$, тобто $\forall \psi \in \mathcal{H}$, $\psi = \sum_n c_n \phi_n$, де $c_n \equiv \langle \phi_n | \psi \rangle$, і $\sum_n |c_n|^2 = \langle \psi | \psi \rangle$.
4. Всякий компактний самоспряжений оператор має повну ортонормовану систему власних функцій, а його спектральне розв'язання можна подати у вигляді: $A = \sum_a |a\rangle a \langle a|$.

§2. Фізичні принципи квантової механіки

Формалізм квантової механіки можна стисло подати в наступній формі. Фізичні величини (*спостережувані*) описуються самоспряженими операторами сепарабельного гільбертового простору, а *стани* квантової системи — одиничними векторами цього простору. Еволюція ізольованої квантової системи описується групою унітарних перетворень $U_t = \exp(-i\mathbf{H}t/\hbar)$, де \mathbf{H} — гамільтоніан. Це внутрішній світ квантової механіки. Реально проявляє він себе через процес *вимірювання* таким чином: якщо для системи в стані ψ вимірюється фізична величина A , то можливі одержувані значення співпадають зі спектром її оператора A . При цьому значення a одержується з імовірністю $|\langle a | \psi \rangle|^2$, де $|a\rangle$ відповідна власна функція оператора A , а після вимірювання система опиняється у стані $|a\rangle$. Нижче пояснимо, чому саме така побудова.

Фізичний принцип суперпозиції станів вимагає лінійності простору. Щоб величини $|\langle a | \psi \rangle|^2$ були ймовірностями необхідне одиничне нормування станів, $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Самоспряженість оператора гарантує дійсність вимірюваних значень. Фізика квантових явищ не повинна залежати від конкретної реалізації гільбертового простору, тому потрібна сепарабельність. Принцип відтворюваності фізичних вимірювань забезпечується тим, що при подальшому вимірюванні цієї ж фізичної величини буде отримуватися одне й те ж значення, оскільки власні функції ортогональні. Унітарність оператора еволюції потрібна для збереження одиничного нормування станів. Для забезпечення принципів причинності і однорідності відносно часу необхідно, щоб $U_{t+\tau} = U_t U_\tau$, тобто сім'я U_t має бути напівгрупою. Оборотної ж вимагає групової структури. Оператор еволюції можна узагальнити і на залежні від часу гамільтоніани: формально матимемо $U_t = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \mathbf{H}(\tau) d\tau\right)$. Явний вигляд оператора \mathbf{H} , так само як і інших операторів, виводиться з принципу відповідності: при $\hbar \rightarrow 0$ повинні одержати класичну механіку.

Сам акт вимірювання спостережуваної A описується проектором на один з власних векторів оператора A : $P_a = |a\rangle \langle a|$, так що $P_a \psi \equiv (\langle a | \psi \rangle) |a\rangle$. Середнє ж значення вимірювання дається, очевидно, формулою $\langle A \rangle = \sum_a |\langle a | \psi \rangle|^2 a \equiv \langle \psi | A | \psi \rangle$.

Динамічні рівняння квантової механіки можна записати різними способами. Річ у тім, що у формулі $|\langle a | U_t | \psi \rangle|^2$ оператор еволюції можна в будь-якій пропорції приписати і до лівої (оператор) і до правої (стан) функції. В крайніх випадках одержимо відповідно рівняння Гейзенберга і Шредингера. В першому випадку хвильова функція стала, а оператори змінюються за законом $A(t) = U_t^{-1} A(0) U_t$, так що в диференціальній формі одержимо *рівняння Гейзенберга*:

$$i\hbar \frac{dA}{dt} = [A, \mathbf{H}],$$

або в загальнішій формі:

$$i\hbar \frac{dA}{dt} = i\hbar \frac{\partial A}{\partial t} + [A, \mathbf{H}].$$

В іншому випадку змінюється хвильова функція за законом $\psi(t) = U_t \psi(0)$, що в диференціальній формі дасть *рівняння Шредингера*:

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = \mathbf{H}\psi.$$

Практичними реалізаціями гільбертового простору \mathcal{H} служать координатні простори, де координатами є власні числа деякої фізичної величини. У випадку неперервного спектру оператора цієї фізичної величини $\mathcal{H} = L_2(X, \mu)$ зі скінченною чи нескінченною мірою, яка має злічений базис (останнє потрібне для сепарабельності). Елементами простору L_2 є хвильові функції $\psi(x)$, спряженими будуть $\bar{\psi}(x)$. Координатами $x \in X$ можуть виступати звичайні координати частинки (*координатне представлення*) або її імпульс (*імпульсне представлення*). Скалярний добуток в L_2 визначений як $\langle \phi | \psi \rangle = \int_X \bar{\phi}(x) \psi(x) d\mu(x)$.

У випадку дискретного спектру $\mathcal{H} = l_2$ одержуємо так зване *матричне представлення* (якщо спектр скінченний, то \mathcal{H} — скінченновимірний евклідів простір). Координати нумеруються цілими числами, які

індексують власні функції. Елементами є вектори з координатами c_n , а операторами — матриці з координатами A_{mn} (скінченні чи нескінченні). Скалярний добуток визначений як $\langle \phi | \psi \rangle = \sum_n \bar{d}_n c_n$, де c_n і d_n — координати векторів ψ і ϕ , відповідно. Рівняння Шредингера набуває вигляду:

$$i\hbar \dot{c}_m = \sum_n H_{mn} c_n. \quad (2.1)$$

На практиці вибирають не один оператор, а повний набір комутуючих операторів, тоді кожній власній функції відповідає лише один набір власних чисел, розмірність повного набору дорівнює кількості ступенів вільності системи.

Зв'язок між L_2 і l_2 представленнями наступний. Нехай H — оператор, на якому побудований l_2 , і нехай $\phi_n(x)$ — власні функції оператора H в L_2 . Тоді для стану ψ і оператора A одержимо такі формули відповідності:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \phi_n(x), \quad c_n = \int_X \bar{\phi}_n(x) \psi(x) d\mu(x) \equiv \langle n | \psi \rangle, \quad (2.2)$$

$$A = \sum_{mn} |m\rangle A_{mn} \langle n|, \quad A_{mn} = \int_X \bar{\phi}_m(x) (A\phi_n)(x) d\mu(x) \equiv \langle m | A | n \rangle. \quad (2.3)$$

Повний розподіл значень фізичної величини A можна одержати у власному представленні оператора A : для неперервної величини розподілом буде $|\psi(a)|^2$, для дискретної — $|c_a|^2$.

Квантові стани відкритих систем описуються не векторами гільбертового простору, а спеціальними операторами — *операторами густини* ρ , які є додатновизначеними самоспряженими операторами з одиничним слідом. Якщо $\exists \psi \in \mathcal{H} \rho = |\psi\rangle\langle\psi|$, то такий стан називається *чистим*, він відповідає опису станів у замкнених системах. Всі інші стани — *мішані*. Критерієм чистого стану є умова $\rho^2 = \rho$. Середні обчислюються за формулою $\langle A \rangle = \text{tr} \rho A$. Імовірність одержати значення a в результаті вимірювання фізичної величини A дорівнює $\langle a | \rho | a \rangle$ (після вимірювання система опиняється в чистому стані $|a\rangle$). Рівняння Шредингера для оператора густини виглядає так:

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho].$$

В координатному і матричному представленнях вищенаведені формули виглядають наступним чином:

$$i\hbar \frac{\partial \rho(x, y, t)}{\partial t} = (H_x - H_y^+) \rho(x, y, t), \quad i\hbar \frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \sum_k (H_{mk} \rho_{kn} - \rho_{mk} H_{kn}),$$

$$\langle A \rangle = \int A_x \rho(x, y) |_{y=x} dx = \sum_{mn} \rho_{mn} A_{nm}, \quad 1 = \int \rho(x, x) dx = \sum_n \rho_{nn}.$$

Оператор густини системи можна трактувати як звуження чистого оператора густини деякої надсистеми: $\rho(x, y) = \int \Psi(x, q) \bar{\Psi}(y, q) dq$, де x, y — координати системи, а q — додаткові координати надсистеми.

Слід зауважити, що стан квантової системи не є фізичною величиною, а несе виключно інформаційну функцію. Це пояснюється тим, що стани самі по собі не вимірюються, а теорії прихованих параметрів заперечуються експериментальними даними. Крім того різні математичні моделі квантової механіки по різному використовують поняття стану, як от в представленні Гейзенберга, “інваріантною” залишається лише комбінація спостережувана плюс стан. Фізична ж інтерпретація станів, наприклад, хвильової функції породжує парадокси квантової механіки, коренем яких є неможливість опису редукції хвильової функції при вимірюванні.

Неможливість опису процесу вимірювання в рамках самої квантової механіки може навіяти думку про її незамкнутість. Математично це означає, що проектор — оператор неунітарний, а отже він не може бути оператором еволюції. Насправді ж представлення вимірювання проектором є ідеалізацією процесу. Математичним ключем є наступне твердження: будь-який проектор P_1 можна апроксимувати унітарним оператором з поточною збіжністю у формі $U_{1+2} \sim P_1 U_2$, де 1 означає вимірювану квантову систему, 2 — макроскопічну вимірюючу систему, а граничним переходом є прямування розмірів вимірюючої системи до нескінченності.

Неможливість одночасного вимірювання пари фізичних величин впливає із співвідношення невизначеності Гейзенберга:

$$\langle \Delta A^2 \rangle \langle \Delta B^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle [A, B] \rangle^2,$$

яке математично є нерівністю Коші–Буняковського.

У випадку стаціонарного гамільтоніану часова змінна відокремлюється, в результаті чого одержимо *стаціонарне рівняння Шредингера*:

$$H\psi = E\psi, \quad (2.4)$$

що є рівнянням на власні значення гамільтоніану. Розв'язавши спектральну задачу, одержимо:

$$\psi(t) = \sum_n c_n \psi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right), \quad c_n = \langle \psi_n | \psi(0) \rangle. \quad (2.5)$$

Для нестационарного гамільтоніану розв'язок також можна подати у вигляді (2.5) з очевидною зміною: $E_n t \rightarrow \int H_{nn} dt$. Це так зване *діабатичне представлення*, при цьому коефіцієнти розкладу задовольняють рівняння

$$i\hbar \dot{c}_m = \sum_{n \neq m} H_{mn} \exp\left(i \int \omega_{mn} dt\right) c_n, \quad (2.6)$$

де $\omega_{mn} = (H_{mm} - H_{nn})/\hbar$. Порівняйте з розкладом (2.2) і рівнянням (2.1).

Зауважимо, що у випадку наявності неперервного спектру сума (2.5) заміниться контурним інтегралом

$$\psi(t) = \frac{1}{2\pi i} \oint G(E) \psi(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) dE, \quad (2.7)$$

де $G(E) = (E - H)^{-1}$ – функція Гріна (резольвента оператора H), а контур обходить спектр оператора H у напрямку проти годинникової стрілки. Для чисто неперервного спектру у межах $E_1 \dots E_2$

$$\psi(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{E_1}^{E_2} \Im G(E - i0) \psi(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) dE. \quad (2.8)$$

Розділ II

Одночастинкове рівняння Шредингера

§3. Одночастинкове рівняння Шредингера

3.1. Координатне представлення

В картині Шредингера в координатному представленні оператори координати та імпульсу мають вигляд: $\hat{x} = \mathbf{x}$, $\hat{p} = -i\hbar\nabla$. Вони задовольняють такі комутаційні співвідношення:

$$[x_i, x_j] = [p_i, p_j] = 0, \quad [x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}.$$

Гамільтоніан частинки в заданому потенціалі $H = \frac{p^2}{2m} + U(t, \mathbf{x})$, отже рівняння Шредингера набирає вигляду

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

З нього неважко вивести рівняння неперервності:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\mathbf{j} = 0,$$

де густина імовірності ρ і потік імовірності \mathbf{j} визначені так:

$$\rho = |\psi|^2, \quad \mathbf{j} = \frac{\hbar}{m}\Im(\bar{\psi}\nabla\psi).$$

Розв'язок рівняння Шредингера можна подати у вигляді

$$\psi(t, \mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^d} G(t, \mathbf{x}, \mathbf{y})\psi(0, \mathbf{y}) d\mathbf{y}, \quad (3.1)$$

де G — так званий *пропагатор* — унітарний оператор еволюції квантової системи в координатному представленні.

3.2. Стаціонарне рівняння Шредингера

Розв'язки стаціонарного рівняння Шредингера мають наступні властивості:

- Індекс, що нумерує рівні енергії називається *головним квантовим числом*.
- Спектр має дві компоненти дискретну і неперервну.
- Якщо у всіх напрямках існує $\lim_{\mathbf{x}\rightarrow\infty} U(\mathbf{x})$, то його нижня границя є границею між дискретною і неперервною частинами спектра.
- Енергія основного стану строго вища за мінімальне значення потенціалу.
- Власні функції дискретного спектру локалізовані, їх завжди можна вибрати дійсними (при цьому середній імпульс нульовий).

- Власні функції неперервного спектру загалом комплексні обмежені, але ненормовані (делокалізовані).
- Чим більша енергія, тим менше локалізовані власні функції, більше осцилюють (мають більшу кількість вузлів і екстремумів).
- В одно- і двовимірному випадках будь-яка потенціальна яма має мінімум один зв'язаний стан.
- Для необмежених знизу потенціалів можливий колапс — власні значення енергії необмежені знизу. В цих випадках можна користуватися грубим правилом: якщо потенціал необмежений знизу на d' вимірному підмноговиді \mathbb{R}^d , то умова стабільності співпадає з умовою інтегровності функції

$$\sqrt{\left(-U(\mathbf{x}) - \frac{\hbar^2(d-d'-2)^2}{8m\eta(\mathbf{x})^2}\right)_+},$$

де $\eta(\mathbf{x})$ – нормальна до підмноговиду координата (наприклад, для сингулярності в початку координат $d' = 0$, $\eta(\mathbf{x}) = |\mathbf{x}|$).

- Матричні елементи операторів координати і імпульсу пов'язані співвідношенням

$$\mathbf{p}_{nk} = im\omega_{nk}\mathbf{x}_{nk}. \quad (3.2)$$

Власні функції дискретного спектру нормуються стандартно: $\langle\psi_n|\psi_{n'}\rangle = \delta_{nn'}$. Власні функції неперервного спектру прийнято нормувати таким чином:

$$\langle\psi_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}'}\rangle = (2\pi)^d\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad \mathbf{k} \in \mathbb{R}^d. \quad (3.3)$$

Тоді розклад будь-якої функції виглядатиме так:

$$\psi(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^d} \langle\psi_{\mathbf{k}}|\psi\rangle \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} + \sum_n \langle\psi_n|\psi\rangle \psi_n(\mathbf{x}), \quad (3.4)$$

причому виконується рівність Парсеваля

$$\int_{\mathbb{R}^d} |\langle\psi_{\mathbf{k}}|\psi\rangle|^2 \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} + \sum_n |\langle\psi_n|\psi\rangle|^2 = |\langle\psi|\psi\rangle|^2. \quad (3.5)$$

Пропагатор виражається через власні функції стаціонарної задачі Шредингера за відомою формулою:

$$G(t, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = \int_{\mathbb{R}^d} \bar{\psi}_{\mathbf{k}}(\mathbf{y})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})e^{-\frac{i}{\hbar}E_{\mathbf{k}}t} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} + \sum_n \bar{\psi}_n(\mathbf{y})\psi_n(\mathbf{x})e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt}. \quad (3.6)$$

Окремої уваги заслуговує випадок фінітного потенціалу, тобто такого, що $\lim_{\mathbf{x}\rightarrow\infty} U(\mathbf{x}) = 0$. Тоді власні функції дискретного спектру спадають на нескінченності показниково з радіусом локалізації, тісно пов'язаним з енергією рівня:

$$\psi_n(\mathbf{x}) \sim e^{-\kappa_n|\mathbf{x}|}, \quad E_n = -\frac{\hbar^2\kappa_n^2}{2m},$$

а нормовані власні функції неперервного спектру можна вибрати у вигляді падаючих з нескінченності плоских хвиль одиначної амплітуди:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} + o(1), \quad \text{при } |\mathbf{x}| \rightarrow \infty, \quad E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2k^2}{2m},$$

причому асимптотичну рівність треба розуміти в сенсі майже скрізь (конкретніше, за виключенням напрямів $\mathbf{x} \parallel \mathbf{k}$ у випадках нескінченного перерізу розсіяння чи одновимірної задачі).

3.3. Імпульсне представлення

Власні функції оператора імпульсу мають вигляд плоских хвиль $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}$, а власні числа $p = \hbar\mathbf{k} \in \mathbb{R}^d$. Функція імпульсу $\langle \psi_{\mathbf{k}} | \psi \rangle$ (фактично, перетвір Фур'є) є хвильовою функцією в імпульсному представленні з правилом нормування (3.5). Оператори координати та імпульсу в цьому представленні міняються місцями: $\hat{x} = i\nabla_{\mathbf{k}}$, $\hat{p} = \hbar\mathbf{k}$.

Хвильова функція $e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}$ описує плоску монохроматичну хвилю з потоком імовірності $\mathbf{j} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m}$. Остання величина являє собою не що інше як швидкість (групову і фазову), тому пакет $\sqrt{N}e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}$ природно інтерпретувати як пучок N частинок. В загальнішому випадку хвильова функція $\sqrt{\rho(\mathbf{x})}e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}$ описує частинку із заданим просторовим розподілом імовірності $\rho(\mathbf{x})$, середньою швидкістю $\frac{\hbar\mathbf{k}}{m}$ і потоком імовірності $\rho(\mathbf{x})\frac{\hbar\mathbf{k}}{m}$.

3.4. Гаусів пакет

Найпростішим реалістичним прикладом хвильової функції є гаусів пакет:

$$\psi(\mathbf{x}) = \left(\frac{2}{\pi(a+ib)^2} \right)^{\frac{d}{4}} \exp \left[-\frac{(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^2}{a^2 + iab} + i\mathbf{k}_0\mathbf{x} \right], \quad (3.7)$$

де a і b – дійсні числа. Густина імовірності має гаусів розподіл:

$$\rho(\mathbf{x}) = \left(\frac{2}{\pi(a^2 + b^2)} \right)^{\frac{d}{2}} \exp \left[-2\frac{(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^2}{a^2 + b^2} \right].$$

Оскільки

$$\langle \psi_{\mathbf{k}} | \psi \rangle = (2\pi a^2)^{\frac{d}{4}} e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{x}_0} \exp \left[-\frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2(a^2 + iab)}{4} - i\mathbf{k}\mathbf{x}_0 \right],$$

то розподіл по імпульсах також гаусів. Таким чином, хвильова функція (3.7) описує частинку, яка знаходиться в точці \mathbf{x}_0 і має швидкість $\hbar\mathbf{k}_0/m$. Дисперсії координати і імпульсу

$$\langle \Delta x_i^2 \rangle = \frac{a^2 + b^2}{4}, \quad \langle \Delta p_i^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{a^2}.$$

Слід відзначити, що при $b = 0$ дисперсії мінімальні з точки зору співвідношення невизначеностей Гейзенберга, однак, як далі буде видно, ця властивість не зберігається у процесі еволюції.

Енергія гаусового пакету $E = \hbar^2 k_0^2 / 2ma^2$ має вигляд суми класичної і квантової складових.

§4. Точні розв'язки рівняння Шредингера у просторі довільної розмірності

4.1. Вільна частинка

Спектр вільної частинки неперервний вироджений $E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, власні функції мають вигляд плоских хвиль $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}$, $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^d$. Звідси за формулою (3.6) одержимо пропагатор:

$$G(t, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{d/2} \exp \left[i \frac{m}{2\hbar t} (\mathbf{x} - \mathbf{y})^2 \right], \quad (4.1)$$

яка дозволяє легко розв'язати задачу про рух вільної частинки, використовуючи формулу (3.1).

Розглянемо для прикладу еволюцію нерухомої у початковий момент часу частинки з гаусовим розподілом по координатах:

$$\psi(0, \mathbf{x}) = \left(\frac{2}{\pi a^2} \right)^{\frac{d}{4}} \exp \left[-\frac{(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^2}{a^2} \right].$$

Використовуючи формулу (3.1), одержимо

$$\psi(t, \mathbf{x}) = \left(\frac{2}{\pi(a + i\hbar t/m)^2} \right)^{\frac{d}{4}} \exp \left[-\frac{(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^2}{a^2 + i\hbar t/m} \right],$$

де $b(t) = \frac{2\hbar t}{ma}$. Як видно, хвильова функція залишається гаусовою, змінюється лише дисперсія: $\langle \Delta x_i^2 \rangle = \frac{a^2 + b(t)^2}{4}$. Таким чином, частинка залишається на місці, але пакет розпливається так, що його ширина зростає на великих часах пропорційно часу зі швидкістю $\frac{\hbar}{ma}$, яка тим більша, чим вужчий початковий розподіл. Це є ілюстрацією того, що еволюція квантової системи в неперервному спектрі необоротна.

Випадок частинки з ненульовою початковою швидкістю розглянемо в контексті ширшої задачі руху частинки в сталому однорідному полі $U(\mathbf{x}) = -\mathbf{F}\mathbf{x}$. Можна показати, що якщо $\psi_0(t, \mathbf{x})$ – розв'язок задачі з нульовою силою, то

$$\psi_0 \left(t, \mathbf{x} - \frac{\hbar \mathbf{k} t}{m} - \frac{\mathbf{F} t^2}{2m} \right) \exp \left[i \left(\mathbf{k} + \frac{\mathbf{F} t}{\hbar} \right) \left(\mathbf{x} - \frac{\hbar \mathbf{k} t}{m} \right) - i \frac{F^2 t^3}{6m\hbar} \right]$$

буде розв'язком задачі з ненульовою силою і видозміненою початковою умовою $\psi_0(0, \mathbf{x})e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}$. Звідси видно, що наявність початкової швидкості і однорідної сили призводить лише до класичного рівноприскореного зсуву пакету в цілому і класичній зміні його швидкості, форма ж пакету змінюється так, як для нерухомої частинки. Зокрема, всі середні еволюціонують за класичними законами, що й стверджує *теорема Ернфеста*.

4.2. Потенціальний ящик

Модель потенціального ящика описує частинку, що знаходиться в скінченному об'ємі простору. Потенціал U дорівнює нулю всередині d -вимірного паралелепіпеда об'ємом $V = a_1 \dots a_d$ і нескінченний за його межами. Значення хвильової функції на межі паралелепіпеда нульове (в силу неперервності). Спектр і власні функції такі¹:

$$E_{n_1 \dots n_d} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^d \frac{n_i^2}{a_i^2}, \quad \psi_{n_1 \dots n_d}(\mathbf{x}) = \sqrt{\frac{2^d}{V}} \prod_{i=1}^d \sin \frac{\pi n_i x_i}{a_i}, \quad n_i \in \mathbb{N}. \quad (4.2)$$

Матричні елементи одновимірного оператора координати та його квадрата:

$$\left(x - \frac{a}{2} \right)_{mn} = -\frac{8mna}{\pi^2(m^2 - n^2)^2} \mathcal{I} \{m + n \text{ is odd}\}, \quad \left(\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 \right)_{mn} = \frac{8mna^2}{\pi^2(m^2 - n^2)^2} \mathcal{I} \{m + n \text{ is even}\},$$

а також дисперсії координат і імпульсів:

$$\langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle = \delta_{ij} \frac{a_i^2}{12} \left(1 - \frac{6}{\pi^2 n_i^2} \right), \quad \langle \Delta p_i \Delta p_j \rangle = \delta_{ij} \frac{\pi^2 \hbar^2 n_i^2}{a_i^2}, \quad \langle \Delta x_i^2 \rangle \langle \Delta p_i^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\pi^2 n_i^2}{3} - 2 \right).$$

В границі $a_i \rightarrow \infty$ одержуємо вільну частинку, при цьому $\pi n_i / a_i \rightarrow k_i$.

4.3. Сферично симетричний потенціал

Для сферично симетричного потенціалу в d -вимірному просторі кутові змінні відокремлюються так, що

$$\psi(\mathbf{x}) = R_{n,l}(r) Y_\lambda(\mathbf{n}), \quad (4.3)$$

де $\mathbf{x} = r\mathbf{n}$, $Y_\lambda(\mathbf{n}) \equiv Y_{l_1 \dots l_{d-2} m}(\theta_1, \dots, \theta_{d-2}, \phi)$ – гіперсферичні функції², $l \equiv l_1 \in \mathbb{Z}_+$ – головне орбітальне квантове число (див. [4, с.129]). Рівняння для *радіальної хвильової функції* має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(R'' + \frac{d-1}{r} R' \right) + \left[\frac{\hbar^2 l(l+d-2)}{2mr^2} + U(r) \right] R = ER, \quad (4.4)$$

а умови нормування для дискретної і неперервної частини спектру мають, відповідно, вигляд:

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^{d-1} dr = 1, \quad \int_0^\infty \bar{R}_k(r) R_{k'}(r) r^{d-1} dr = 2\pi \delta(k - k'). \quad (4.5)$$

¹ Для довідки: $\frac{\hbar^2}{m_e a^2} = \frac{76.2}{a[\text{нм}]^2}$ меВ.

² $l_1 \geq l_2 \geq \dots \geq l_{d-2} \geq 0$, $-l_{d-2} \leq m \leq l_{d-2}$.

Локалізовані розв'язки цієї спектральної задачі нумеруються *радіальним квантовим числом* n_r . Вони явно залежать також від головного орбітального числа l і вироджені по останньому з кратністю $g_l = \frac{2l+d-2}{l+d-2} \binom{l+d-2}{d-2}$.

Іноді зручно використовувати модифіковану радіальну хвильову функцію

$$\chi(r) = r^{\frac{d-1}{2}} R(r), \quad (4.6)$$

яка є розв'язком квазіодновимірної задачі Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\chi'' + \left[\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(l + \frac{d-1}{2} \right) \left(l + \frac{d-3}{2} \right) + U(r) \right] \chi = E\chi, \quad \int_0^\infty |\chi(r)|^2 dr = 1. \quad (4.7)$$

Якщо виключити радіальний рух, то одержимо так званий *ізотропний ротатор* з моментом інерції J . Стаціонарне рівняння Шредингера в цьому випадку має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2J}\Delta\psi = E\psi,$$

розв'язком якого є $E = \frac{\hbar^2}{2J}l(l+d-2)$ і $\psi(\mathbf{n}) = Y_\lambda(\mathbf{n})$. Зокрема для двовимірного простору матимемо (спеціальний випадок):

$$E_m = \frac{\hbar^2 m^2}{2J}, \quad g_m = 1, \quad \psi_m(\phi) = e^{im\phi}, \quad m \in \mathbb{Z},$$

для тривимірного:

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2J}l(l+1), \quad g_l = 2l+1, \quad \psi_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi), \quad l \geq 0, \quad -l \leq m \leq l.$$

Радіальна хвильова функція для вільної частинки має вигляд:

$$R_{kl}(r) = \sqrt{2\pi k} r^{1-d/2} J_{l+d/2-1}(kr).$$

Ці функції, домножені на кутову частину, утворюють повний базис, по якому можна розкласти, зокрема, плоску хвилю (див. [4, с.136]):

$$e^{ikr \cos \theta} = \frac{\Gamma(d/2-1)}{2} \left(\frac{2}{k} \right)^{d/2-1} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+d-2) r^{1-d/2} J_{l+d/2-1}(kr) P_l^{0, \frac{d-3}{2}}(\cos \theta),$$

де $P_l^{m,n}$ – гіперсферичні квазімногочлени ($P_l^{0,0} \equiv P_l$ – многочлени Лежандра).

4.4. Гармонічний осцилятор

Гармонічний осцилятор має потенціальну енергію $U(\mathbf{x}) = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^d \omega_i^2 x_i^2$. Декартові змінні повністю відокремлюються так, що

$$E_{n_1 \dots n_d} = \sum_{i=1}^d \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right), \quad \psi_{n_1 \dots n_d}(\mathbf{x}) = \prod_{i=1}^d \psi_{n_i}(x_i), \quad n_i \in \mathbb{Z}_+,$$

де

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a 2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}, \quad (4.8)$$

– хвильова функція одновимірного осцилятора, $a = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$, $\xi = x/a$ – безрозмірна координата³, H_n – поліноми Ерміта.

³ Для довідки: $\sqrt{\frac{\hbar}{m_e \omega}} = \frac{0.276}{\sqrt{\omega[\text{eV}]}} \text{ нм.}$

Оператори координати і імпульсу діють на власні функції особливим чином:

$$\hat{x}\psi_n = a \left(\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1} \right), \quad \hat{p}\psi_n = \frac{i\hbar}{a} \left(-\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1} \right).$$

Ненульові матричні елементи оператора степеня координати можна обчислити в явному вигляді [5]:

$$(\xi^s)_{n,n-s+2k} \equiv (\xi^s)_{n-s+2k,n} = \frac{s!}{(s-k)!} \sqrt{\frac{1}{2^{s+2k}} \frac{n!}{(n-s+2k)!}} P_k^{n-s+k,s-2k}(3), \quad k = 0, \overline{[s/2]},$$

де P – поліноми Якобі. Зокрема,

$$\begin{aligned} \xi_{n,n-1} &= \sqrt{\frac{n}{2}}, & (\xi^2)_{n,n} &= n + \frac{1}{2}, & (\xi^2)_{n,n-2} &= \frac{1}{2} \sqrt{n(n-1)}, \\ (\xi^3)_{n,n-1} &= \frac{3}{2} \sqrt{\frac{n^3}{2}}, & (\xi^3)_{n,n-3} &= \sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{8}}, \\ (\xi^4)_{n,n} &= \frac{3}{4}(2n^2 + 2n + 1), & (\xi^4)_{n,n-2} &= \left(n - \frac{1}{2}\right) \sqrt{n(n-1)}, & (\xi^4)_{n,n-4} &= \frac{1}{4} \sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)}. \end{aligned}$$

Співвідношення невизначеностей Гейзенберга виглядає так: $\langle \Delta x^2 \rangle \langle \Delta p^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4} (2n+1)^2$.

Для ізотропного осцилятора з частотою ω можна користуватися як набором квантових чисел $\{n_1, \dots, n_d\}$, так і сферичним набором $\{n_r, l, \dots\}$, де $n_r \in \mathbb{Z}_+$. При цьому головне квантове число $n = n_1 + \dots + n_d = 2n_r + l$, а рівні енергії $E_n = \hbar\omega(n+d/2)$ мають кратність виродження $g_n = \binom{n+d-1}{n}$. Обезрозмірені радіальні власні функції мають вигляд

$$R_{n_r l}(r) = \sqrt{\frac{2n_r!}{\Gamma(n_r + l + d/2)}} r^l L_{n_r}^{l+d/2-1}(r^2) e^{-r^2/2},$$

де L_n^a – поліноми Лагера.

§5. Одновимірне рівняння Шредингера: спектр

5.1. Прямокутна яма

Потенціал дорівнює $-V$ на відрізку $(0, a)$ і нулеві за його межами. Матимемо неперервний спектр при $E > 0$ і дискретний при $-V < E < 0$. Розглянемо останній.

Введемо позначення

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}, \quad E + V = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k^2 + \kappa^2 = v^2 = \frac{2mV}{\hbar^2}.$$

В задачі лише один безрозмірний параметр va або mVa^2/\hbar^2 , при цьому масштабами довжини і енергії є, відповідно, a і \hbar^2/ma^2 . Потенціал симетричний відносно точки $x = a/2$, тому хвильові функції будуть або парними, або непарними.

Перший спосіб. Розбиваємо на три області: $(-\infty, 0) \cup (0, a) \cup (a, +\infty)$. Розв'язавши стаціонарне рівняння Шредингера в цих областях і врахувавши умови на нескінченності, матимемо такі хвильові функції:

$$\psi_1 = Be^{\kappa x}, \quad \psi_2 = C_1 \cos kx + C_2 \sin kx, \quad \psi_3 = Ae^{-\kappa(x-a)}.$$

Зшиваючи їх, одержимо рівняння на спектр:

$$\tan ka = \frac{2k\kappa}{k^2 - \kappa^2} \iff \tan \frac{ka}{2} = \left\{ \frac{\kappa}{k}, -\frac{k}{\kappa} \right\}.$$

Задача розв'язується простіше, якщо врахувати симетрію. Тоді достатньо розглянути область $x > a/2$, продовжуючи розв'язок в протилежний бік парним або непарним способом. З урахуванням симетрії хвильова функція матиме вигляд:

$$\psi_1 = (-1)^p Ae^{\kappa x}, \quad \psi_2 = C \cos \left[k \left(x - \frac{a}{2} \right) + \frac{\pi p}{2} \right], \quad \psi_3 = Ae^{-\kappa(x-a)},$$

де $p = 0$ для парних рівнів і $p = 1$ для непарних. Зшиваючи розв'язки в точці $x = a$, одержимо рівняння на спектр:

$$\tan\left(\frac{ka}{2} + \frac{\pi p}{2}\right) = \frac{\kappa}{k}.$$

Звідки

$$\frac{ka}{2} + \frac{\pi p}{2} = \arctan \frac{\kappa}{k} + \pi m \equiv \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{k}{v} + \pi m, \quad m \in \mathbb{Z},$$

або після перепозначення $2m - p = n$ і аналізу можливих значень n

$$k_n a + 2 \arcsin \frac{k_n}{v} = \pi(n + 1), \quad n = 0, \overline{\left[\frac{va}{\pi}\right]}.$$

Отже, спектр складається з $\left[\frac{va}{\pi}\right] + 1$ рівнів, причому $\pi n \leq k_n a < \pi(n + 1)$, кожен наступний рівень з'являється, коли $v = \pi n/a$. Рівні з парними і непарними функціями чергуються, так що замість p у виразі для хвильової функції можна писати n . Пронормувавши хвильову функцію, одержимо

$$|C_n|^2 = \left(\frac{a}{2} + \frac{1}{\kappa_n}\right)^{-1}, \quad A_n = (-1)^n \frac{k_n}{v} C_n.$$

В границі $V \rightarrow \infty$ ($va \rightarrow \infty$) одержимо потенціальний ящик. В протилежному випадку ($va \rightarrow 0$) матимемо один мілкий рівень

$$\frac{\kappa}{v} = \sin \frac{ka}{2} \approx \frac{va}{2} \implies E \approx -\left(\frac{va}{2}\right)^2 V.$$

Радіус локалізації на ньому $\kappa^{-1} \approx 2a(va)^{-2}$.

5.2. Дельта-яма

Якщо спрямувати ширину прямокутної ями до нуля так, що величина $Va = \alpha$ залишається сталою (при цьому $va \rightarrow 0$), одержимо потенціал $U(x) = -\alpha\delta(x)$. Розв'яжемо цю задачу без використання результатів попередньої. Запишемо зліва і справа від нуля хвильові функції:

$$\psi_1 = Be^{-\kappa x}, \quad \psi_2 = Ae^{-\kappa x},$$

де $E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}$. Хвильова функція неперервна в нулі, а умови зшивання її похідної мають вигляд

$$\psi'(+0) - \psi'(-0) = \frac{2m(-\alpha)}{\hbar^2} \psi(0), \quad (5.1)$$

що можна вивести інтегруванням стаціонарного рівняння Шредингера по нескінченно малому околу нуля. Використовуючи (5.1) одержимо один рівень

$$\kappa = \frac{m\alpha}{\hbar^2} \implies E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}.$$

Хвильова функція має вигляд

$$\psi = \sqrt{\kappa} e^{-\kappa|x|}. \quad (5.2)$$

5.3. Взаємодія двох потенціальних ям

Розглянемо потенціал $U(x) = -\alpha\delta(x) - \alpha\delta(x-a)$. Зважаючи на (5.2), замість α зручно використовувати інший параметр: $r = \frac{\hbar^2}{m\alpha}$. Позначивши $E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}$, шукаємо хвильову функцію у вигляді симетричної і антисиметричної лінійних комбінацій хвильових функцій (5.2) окремих ям:

$$\psi = c \left(e^{-\kappa|x|} \pm e^{-\kappa|x-a|} \right), \quad c^2 = \frac{\kappa}{2} \left[1 \pm (1 + \kappa a) e^{-\kappa a} \right]^{-1},$$

де κ – розв'язок рівняння

$$\kappa r = 1 \pm e^{-\kappa a}.$$

При $a < r$ це рівняння має тільки один розв'язок, в супротивному випадку — два.

Розглянемо останній випадок. Знайдемо силу, з якою перша яма діє на другу:

$$F = -\frac{\partial E}{\partial a} = \frac{\hbar^2 \kappa}{m} \frac{\partial \kappa}{\partial a} = -\frac{\hbar^2 \kappa^3 / m}{1 + \kappa a \pm e^{\kappa a}}.$$

З одержаного виразу видно, що в основному симетричному стані ями притягуються ($F < 0$), а в збудженому антисиметричному — відштовхуються ($F > 0$).

Це правило переноситься на потенціальні ями будь-якої форми: якщо $\psi_{1,2}$ — хвильові функції основних станів першої і другої ями, то в стані $c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$ ями притягуються, якщо їх хвильові функції інтерферують позитивно і відштовхуються в супротивному випадку.

Залежність $E(a)$ використовується у методі *адіабатичного наближення*, суть якого наступна. Нехай рух потенціальних ям набагато повільніший руху частинки в них. Тоді задача про еволюцію всієї системи в цілому може бути розв'язана наближено в такій послідовності: при фіксованому положенні ям знаходимо рівні енергії і хвильові функції частинки в такому потенціалі, по знайденій залежності $E(a)$ підправляємо потенціальну енергію взаємодії ям між собою і розв'язуємо рівняння Шредингера для руху ям в ефективному потенціалі. При цьому ми використовуємо адіабатичність зміни потенціалу, в якому рухається частинка, тобто вважаємо, що хвильова функція частинки “встигає підлаштуватися” до повільної зміни параметрів потенціалу (немає переходів між рівнями!).

5.4. Кусково-інтегровні потенціали

Дуже часто потенціал можна апроксимувати кусково-інтегровним. Вважаючи відомою матрицю Коші для кожного куску, стаціонарне рівняння Шредингера можна звести до алгебраїчного рівняння. Справді, нехай потенціал складається з трьох кусків розділених точками a і b . Всі інші випадки зводяться до останнього за відомими властивостями матриці Коші: $\mathbf{G}(a, a) = \mathbf{1}$ і $\mathbf{G}(b, a) = \mathbf{G}(b, x)\mathbf{G}(x, a)$. Тоді неважко бачити, що рівняння

$$\mathbf{u}_b^\perp \mathbf{G}(b, a) \mathbf{u}_a = 0, \quad (5.3)$$

дає умову існування локалізованого розв'язку, тут \mathbf{u}_a — власний вектор матриці Коші $\mathbf{G}(x, a)$, відповідуючий спадаючому при $x \rightarrow -\infty$ розв'язку, тобто

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \mathbf{G}(x, a) \mathbf{u}_a = 0,$$

\mathbf{u}_b — аналогічний власний вектор у точці b :

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \mathbf{G}(x, b) \mathbf{u}_b = 0,$$

а символ \perp означає транспонований ортогональний вектор (для двокomпонентних векторів достатньо поміняти місцями компоненти, інвертувавши знак біля однієї з них). Сама ж хвильова функція з точністю до нормування виглядатиме так:

$$\psi(x) = c \cdot (\mathbf{G}(x, a) \mathbf{u}_a)_1, \quad (5.4)$$

тут індекс 1 означає першу компоненту вектора. При цьому корисно мати на увазі ще дві властивості матриці Коші: $\mathbf{G}^{-1}(x, y) = \mathbf{G}(y, x)$, а для симетричного відносно точок x і y потенціалу матриці $\mathbf{G}(x, y)$ і $\mathbf{G}(y, x)$ відрізняються лише протилежними знаками недиагональних елементів.

Розглянемо тривіальні приклади інтегровних потенціалів. Для сталого потенціалу

$$\mathbf{G}(x, y) = \begin{cases} \begin{pmatrix} \cos k(x-y) & k^{-1} \sin k(x-y) \\ -k \sin k(x-y) & \cos k(x-y) \end{pmatrix}, & \text{при } E - U = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} > 0, \\ \begin{pmatrix} \cosh \kappa(x-y) & \kappa^{-1} \sinh \kappa(x-y) \\ \kappa \sinh \kappa(x-y) & \cosh \kappa(x-y) \end{pmatrix}, & \text{при } E - U = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} < 0. \end{cases} \quad (5.5)$$

Для потенціалу $U(x) = \frac{\hbar^2}{mr} \delta(x)$

$$\mathbf{G}(+0, -0) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 2r^{-1} & 1 \end{pmatrix}. \quad (5.6)$$

Розглянемо типові приклади асимптотики потенціалу на нескінченності. Для найпростішого випадку — стінки

$$\mathbf{u}_a = \mathbf{u}_b = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{u}_b^\perp = (1 \ 0),$$

звідки одержимо рівняння на енергію $G_{12}(b, a) = 0$ і хвильову функцію $\psi(x) = cG_{12}(x, a)$. Для сталого потенціалу локалізовані розв'язки будуть лише за умови $E - U < 0$, тоді враховуючи асимптотику

$$\mathbf{G}(x, y) \sim \frac{e^{\pm\kappa(x-y)}}{2} \begin{pmatrix} 1 & \pm\kappa^{-1} \\ \pm\kappa & 1 \end{pmatrix}$$

при $x \rightarrow \pm\infty$, одержимо

$$\mathbf{u}_a = \begin{pmatrix} 1 \\ \kappa_a \end{pmatrix}, \quad \mathbf{u}_b = \begin{pmatrix} 1 \\ -\kappa_b \end{pmatrix}, \quad \mathbf{u}_b^\perp = (\kappa_b \ 1),$$

що дасть таке рівняння на енергію:

$$G_{21}(b, a) + \kappa_a G_{22}(b, a) + \kappa_b G_{11}(b, a) + \kappa_a \kappa_b G_{12}(b, a) = 0.$$

§6. Одновимірне рівняння Шредингера: проходження бар'єру

6.1. Загальна теорія

Задача про *проходження бар'єру* (одновимірна задача *розсіяння*) формулюється наступним чином. Нехай потенціал U фінітний, тобто $\lim_{x \rightarrow -\infty} U(x) = 0$ і $\lim_{x \rightarrow +\infty} U(x) = W$. Тоді на нескінченності розв'язки стаціонарного рівняння Шредингера мають вигляд плоских хвиль. За умовою з $-\infty$ падає потік частинок у вигляді плоскої хвилі e^{ikx} . В результаті проходження потенціалу U цей потік розіб'ється на пройшовший (transmitted) і відбитий (reflected) потоки. Тоді на нескінченності хвильова функція матиме наступний асимптотичний вигляд:

$$\psi(x) \sim \begin{cases} e^{ikx} + B e^{-ikx}, & x \rightarrow -\infty, \\ A e^{ik'x}, & x \rightarrow +\infty, \end{cases} \quad (6.1)$$

де $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ і $E - W = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}$. Ці умови однозначно визначають розв'язок стаціонарного рівняння Шредингера. Величини A і B називаються *амплітудами* пройшовшої і відбитої хвилі. *Коефіцієнти проходження* T і *відбивання* R означаються як відношення відповідних потоків:

$$T = \left| \frac{j_T}{j_{in}} \right| \equiv \frac{k'}{k} |A|^2, \quad R = \left| \frac{j_R}{j_{in}} \right| \equiv |B|^2,$$

причому з рівняння неперервності випливає, що $T + R = 1$. Величина $\phi_T = \arg A$ називається *фазовим зсувом* пройшовшої хвилі (якщо $\phi_T > 0$, то хвиля випереджаюча, інакше затримана).

Знаючи коефіцієнт проходження можна знайти імовірність проходження нормованого хвильового пакету ψ за формулою

$$\langle T \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \langle e^{ikx} | \psi(x) \rangle \right|^2 T(k) \frac{dk}{2\pi}.$$

Розв'язок у вигляді падаючої справа хвилі дається виразом:

$$\tilde{\psi}(x) = \frac{\bar{\psi}(x) - \bar{B}\psi(x)}{A} \sim \begin{cases} \frac{k'}{k} A e^{-ikx}, & x \rightarrow -\infty, \\ e^{-ik'x} - \frac{\bar{B}A}{A} e^{ik'x}, & x \rightarrow +\infty. \end{cases}$$

Якщо потенціал симетричний відносно точки x_0 , то порівнюючи (6.1) і вищенаведений вираз, одержимо $B e^{-2ikx_0} = -(\bar{B}A/\bar{A}) e^{2ikx_0}$, звідки

$$\arg B = \arg A + \pi/2 + 2kx_0 + \pi n, \quad n \in \mathbb{Z},$$

тобто B виражається через A з точністю до знаку.

В загальному випадку поставлена задача розв'язується наступним чином. Нехай $\psi_{1,2}$ — пара лінійно незалежних розв'язків стаціонарного рівняння Шредингера і нехай асимптотики цих розв'язків на нескінченності такі: $\psi_i(x) \sim \alpha_i e^{ikx} + \beta_i e^{-ikx}$ при $x \rightarrow -\infty$ і $\psi_i(x) \sim \alpha'_i e^{ik'x} + \beta'_i e^{-ik'x}$ при $x \rightarrow +\infty$. Тоді

$$A = \frac{\alpha'_1 \beta'_2 - \alpha'_2 \beta'_1}{\alpha_1 \beta'_2 - \alpha_2 \beta'_1}.$$

6.2. Прямокутний бар'єр

Розглянемо проходження прямокутного бар'єру $0 < x < a$ висоти V . При $E > V$ матимемо надбар'єрне проходження, а при $0 \leq E \leq V$ — тунелювання скрізь бар'єр. Почнемо з першого. Позначимо

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad E - V = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}, \quad V = \frac{\hbar^2 v^2}{2m},$$

так що $k^2 - k'^2 = v^2$. Розбивши на три області $(-\infty, 0) \cup (0, a) \cup (a, +\infty)$, матимемо:

$$\psi_1 = e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad \psi_2 = c_1 \cos k'(x-a) + c_2 \sin k'(x-a), \quad \psi_3 = A e^{ikx}.$$

Зшиваючи функції, одержимо⁴:

$$A = \frac{e^{-ika}}{\cos k'a - i \frac{k^2 + k'^2}{2kk'} \sin k'a}, \quad B = -i A e^{ika} \frac{v^2}{2kk'} \sin k'a.$$

$$T = |A|^2 = \frac{1}{1 + \left(\frac{v^2}{2kk'} \sin k'a \right)^2}, \quad \phi_T = \arg \left(\cos k'a, \frac{k^2 + k'^2}{2kk'} \sin k'a \right) - ka.$$

При $k'a = \pi n$ одержимо $T = 1$ — явище *резонансного проходження бар'єру*, при цьому $ka + \phi_T = \pi n$, так наче на бар'єрі фаза не змінюється або змінюється на π . В основі явища лежить гасяча інтерференція хвиль, відбитих від неоднорідностей потенціалу (в даному випадку правої і лівої межі бар'єру).

Для випадку тунелювання формули ті ж, але з $k' = i\kappa'$, що дасть

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{v^2}{2k\kappa'} \sinh \kappa'a \right)^2}, \quad \phi_T = \arg \left(\cosh \kappa'a, \frac{k^2 - \kappa'^2}{2k\kappa'} \sinh \kappa'a \right) - ka.$$

Якщо $T \ll 1$, що відповідає $\kappa'a \gg 1$, одержимо наближену квазікласичну формулу

$$T \approx 16 \frac{E(V-E)}{V^2} \exp \left\{ -\frac{2a\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar} \right\}.$$

6.3. Резонансне тунелювання і квазістаціонарні рівні

Розглянемо двогорбий потенціал, що складається з двох прямокутників шириною b і висотою V кожен, розділених інтервалом b . В позначеннях попередньої задачі маємо

$$T = \left\{ 1 + \left[\frac{v^2}{k\kappa'} \sinh \kappa'b \left(\cosh \kappa'b \cos ka - \frac{k^2 - \kappa'^2}{2k\kappa'} \sinh \kappa'b \sin ka \right) \right]^2 \right\}^{-1}.$$

Бачимо, що при $\frac{k^2 - \kappa'^2}{2k\kappa'} \tanh \kappa'b \tan ka = 1$ коефіцієнт проходження $T = 1$, тобто маємо *резонансне тунелювання*. При значній інтенсивності бар'єрів резонанси дуже вузькі і високі, оскільки нерезонансний коефіцієнт проходження показниково малий: $\sim e^{-2\kappa'b}$. В той же час квадрат амплітуди хвилі в ямі зростає в резонансі від показниково подавленого нерезонансного значення до величин порядку $e^{2\kappa'b}$. Такі стани називають *квазістаціонарними*, оскільки частинка надзвичайно довгий час може знаходитися в такому стані перш ніж тунелювати з ями.

§7. Частинка в центральному полі: спектр

7.1. Оператор моменту імпульсу

Оператор моменту імпульсу $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ задовольняє наступні комутаційні співвідношення:

$$[L_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k, \quad [p_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} p_k, \quad [x_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} x_k, \quad [L^2, L_i] = [p^2, L_i] = [r^2, L_i] = 0.$$

⁴При малих va маємо $\phi_T = -\frac{(va)^2}{ka} + O((va)^4)$.

У сферичних координатах оператор моменту імпульсу має вигляд ($L_{\pm} \equiv L_x \pm iL_y$):

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right).$$

Виберемо за повну систему комутуючих операторів оператори L^2 і L_z , їй відповідає набір власних функцій $Y_{lm}(\theta, \phi)$, $l = 0, 1, \dots$, $m = -l, \dots, l$. При цьому власними числами оператора L^2 будуть $\hbar^2 l(l+1)$ з кратністю виродження $2l+1$, а оператора L_z відповідно $\hbar m$. Сферичні гармоніки мають вигляд:

$$\begin{aligned} Y_{lm} &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \tilde{P}_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad m \geq 0, \quad Y_{l,-m} = (-1)^m Y_{lm}^*, \\ Y_{00} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}, \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (1 - 3 \cos^2 \theta), \quad Y_{2\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}, \quad Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm i2\phi}. \end{aligned}$$

Ненульовими матричними елементами одиничного радіус-вектора будуть лише такі:

$$\begin{aligned} \langle l-1, m | \cos \theta | l, m \rangle &= \langle l, m | \cos \theta | l-1, m \rangle = \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{4l^2 - 1}}, \\ \langle l, m | \sin \theta e^{i\phi} | l-1, m-1 \rangle &= \langle l-1, m-1 | \sin \theta e^{-i\phi} | l, m \rangle = \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{4l^2 - 1}}, \\ \langle l-1, m | \sin \theta e^{i\phi} | l, m-1 \rangle &= \langle l, m-1 | \sin \theta e^{-i\phi} | l-1, m \rangle = -\sqrt{\frac{(l-m)(l-m+1)}{4l^2 - 1}}. \end{aligned}$$

В загальному випадку будь-якої векторної величини \mathbf{A} відмінними від нуля будуть лише матричні елементи, що відповідають переходам $l \rightarrow l, l \pm 1$ крім випадку $0 \rightarrow 0$, при цьому по другому квантовому числу правила відбору дозволяють лише переходи $m \rightarrow m$ для оператора A_z і $m \rightarrow m \pm 1$ для операторів A_{\pm} відповідно.

В загальному випадку кутові матричні елементи розраховуються за такою формулою:

$$\langle l_1 m_1 | l m | l_2 m_2 \rangle = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l+1)(2l_2+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ -m_1 & m & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

де використані так звані 3j-символи Вігнера. Для 3j-символа

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

правила відбору такі: “правило трикутника” для l_1, l_2, l_3 і умова $m_1 + m_2 + m_3 = 0$.

7.2. Сферична яма

Задачу про сферичну яму розв’яжемо в d -вимірному просторі. Нехай потенціальна енергія дорівнює $-V$ при $r < a$ і нулеві за межами ями. Введемо позначення

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}, \quad E + V = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k^2 + \kappa^2 = v^2 = \frac{2mV}{\hbar^2}.$$

Розв’язками радіального рівняння Шредингера будуть функції

$$R_{n,l}(r) = \begin{cases} Ar^{1-d/2} J_{\nu}(kr), & r < a, \\ Br^{1-d/2} K_{\nu}(\kappa r), & r > a, \end{cases}$$

де $\nu = l + d/2 - 1$. Спектр визначається з рівняння

$$-k \frac{J_{\nu-1}(ka)}{J_{\nu}(ka)} = \kappa \frac{K_{\nu-1}(\kappa a)}{K_{\nu}(\kappa a)}. \quad (7.1)$$

В одно- і двовимірному випадках це рівняння завжди має принаймні один розв'язок. У вищих розмірностях сферична яма має зв'язані стани лише при $va > j_{\nu-1,1}$.

Для сферичного потенціального ящика, спрямувавши $V \rightarrow \infty$, матимемо $ka = j_{\nu, n_r+1}$, $n_r \in \mathbb{Z}_+$. Стала нормування легко обчислюється в цьому випадку:

$$A = (-1)^{n_r+1} \frac{\sqrt{2}}{a J_{\nu-1}(ka)}.$$

7.3. Кулонівський потенціал

Обезрозмірюючи рівняння Шредингера для частинки в потенціалі $U = -\alpha/r$, одержимо одиниці довжини⁵ $a = \frac{\hbar^2}{m\alpha}$ і енергії $\frac{\alpha}{a}$. В обезрозмірених величинах радіальне рівняння набирає вигляду

$$R'' + \frac{2}{r}R' + \left(2\varepsilon + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R = 0.$$

Розв'язуючи його, одержимо рівні енергії

$$E_n = -\frac{\alpha}{2an^2}, \quad g_n = n^2,$$

і власні функції

$$\begin{aligned} R_{nl}(r) &= \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \left(\frac{2r}{n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{n}\right) e^{-\frac{r}{n}} \equiv \frac{1}{n} \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}} \frac{1}{r} M_{n, l+1/2} \left(\frac{2r}{n}\right) \\ &\equiv \frac{2}{n^2} \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}} \left(\frac{2r}{n}\right)^l F\left(-n+l+1; 2l+2; \frac{2r}{n}\right) e^{-\frac{r}{n}}. \end{aligned}$$

Зокрема,

$$\begin{aligned} R_{10} &= 2e^{-r}, & R_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{r}{2}\right) e^{-\frac{r}{2}}, & R_{21} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-\frac{r}{2}}, \\ R_{30} &= \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}r + \frac{2}{27}r^2\right) e^{-\frac{r}{3}}, & R_{31} &= \frac{8}{27\sqrt{6}} r \left(1 - \frac{r}{6}\right) e^{-\frac{r}{3}}, & R_{32} &= \frac{4}{81\sqrt{30}} r^2 e^{-\frac{r}{3}}. \end{aligned}$$

Середні $\langle r^s \rangle_{nl}$ обчислюються за рекурентним співвідношенням Крамерса:

$$\begin{aligned} \frac{s+1}{n^2} \langle r^s \rangle - (2s+1) \langle r^{s-1} \rangle + \frac{s}{4} ((2l+1)^2 - s^2) \langle r^{s-2} \rangle &= 0, \\ \langle r^{-2} \rangle = \frac{1}{n^3(l+1/2)}, \quad \langle r^{-1} \rangle = \frac{1}{n^2}, \quad \langle r \rangle = \frac{1}{2} (3n^2 - l(l+1)), \quad \langle r^2 \rangle = \frac{n^2}{2} (5n^2 + 1 - 3l(l+1)). \end{aligned}$$

При обчисленні матричних елементів виду $\langle nl|r^s|n'l' \rangle$ також можна скористатися рекурентними співвідношеннями (див. [1, дод. f]).

Потенціальна, повна кінетична і оберտальна кінетична енергії мають вигляд:

$$\frac{U}{|E|} = -2, \quad \frac{K}{|E|} = 1, \quad \frac{K_{\text{rot}}}{|E|} = \frac{l(l+1)}{n(l+1/2)}.$$

Квадрупольний момент для електрона у стані $|nlm\rangle$ ($l \geq 1$) має лише діагональні компоненти: $Q_{xx} = Q_{yy} = -Q_{zz}/2$,

$$Q_{zz} = ea^2 \langle 3z^2 - r^2 \rangle = ea^2 (-1)^m \frac{n^2(5n^2 + 1 - 3l(l+1))(3m^2 - l(l+1))}{(2l-1)(2l+3)}.$$

⁵Наприклад для електрона в полі нерухомого протона $a = 0.0529$ нм, $E = \frac{13.6}{n^2}$ еВ.

§8. Частинка в центральному полі: задача розсіяння

8.1. Загальні поняття

В задачі розсіяння на локалізованому потенціалі ($U(\mathbf{r}) \rightarrow 0$, при $r \rightarrow \infty$) з нескінченності вздовж заданого напрямку падає одиничний потік частинок у вигляді плоскої хвилі. Відбиті хвилі, очевидно, матимуть вигляд сферичних хвиль, що рухаються назовні. Отже межові умови для хвильової функції виглядають так:

$$\psi(\mathbf{r}) \sim e^{ikz} + \frac{A(\theta, \phi)}{r} e^{ikr}, \quad r \rightarrow \infty.$$

Функція кутів A називається *амплітудою розсіяння*. *Перерізом розсіяння* σ називається ефективна площа перерізу тієї частини падаючого потоку, що розсіюється. За одиницю часу в перерізі σ падає $\frac{\hbar k}{m} \sigma$ частинок (за умовою концентрація частинок в потоці $n = 1$). Число частинок у розсіяній хвилі дорівнює $\frac{\hbar k}{m} \int |A|^2 d\Omega$. Отже, за законом збереження (розсіяння пружне) $\sigma = \int |A|^2 d\Omega$. Величина $d\sigma = |A|^2 d\Omega$ називається диференціальним перерізом розсіяння в даному напрямі.

Далі обмежимося сферично симетричними потенціалами. Тоді, очевидно, всі величини не залежать від азимутального кута, тому розкладаємо їх в ряд по поліномах Лежандра. Для амплітуди розсіяння, зокрема, маємо

$$A(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l (2l+1) P_l(\cos \theta),$$

тут і надалі множник $(2l+1)$ вибирається для зручності. Константи A_l називаються парціальними амплітудами розсіяння. Використовуючи формулу

$$e^{ikz} = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} \sum_{l=0}^{\infty} i^l J_{l+1/2}(kr) (2l+1) P_l(\cos \theta),$$

одержимо розклад межової умови при $r \rightarrow \infty$:

$$e^{ikz} + \frac{A(\theta, \phi)}{r} e^{ikr} \sim \frac{1}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} \left[S_l e^{ikr} + (-1)^{l+1} e^{-ikr} \right] (2l+1) P_l(\cos \theta),$$

де $S_l = 1 + 2ikA_l$. Для сферично симетричного потенціалу закон збереження числа частинок виконується окремо для кожного l , оскільки зберігається момент кількості руху. Таким чином, з розкладу межової умови одержимо $|S_l| = |(-1)^{l+1}| \equiv 1$, тобто $S_l = e^{2i\delta_l}$ (смысл величин δ_l див. далі). Повний переріз розсіяння можна записати у вигляді суми $\sigma = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l$, де

$$\sigma_l = 4\pi(2l+1) |A_l|^2 \equiv \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l$$

– парціальний переріз розсіяння.

Хвильову функцію шукаємо у вигляді

$$\psi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} R_l(r) (2l+1) P_l(\cos \theta),$$

де радіальна функція задовольняє стаціонарне рівняння Шредингера з $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ і межову умову при $r \rightarrow \infty$:

$$R_l(r) \sim \frac{S_l e^{ikr} + (-1)^{l+1} e^{-ikr}}{2ikr}.$$

8.2. Розсіяння на сфері

Нехай потенціал нескінченний всередині сфери радіуса a і дорівнює нулю за її межами. Радіальна хвильова функція задовольняюча межові умови на нескінченності має вигляд

$$R_l(r) = i^l \sqrt{\frac{\pi}{8kr}} \left[S_l H_{l+1/2}^+(kr) + H_{l+1/2}^-(kr) \right].$$

Прирівнюючи її в точці a до нуля одержимо

$$\delta_l = -\frac{\pi}{2} - \arg (J_{l+1/2}(ka), N_{l+1/2}(ka)) \equiv -\arg (-N_{l+1/2}(ka), J_{l+1/2}(ka)),$$

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \frac{J_{l+1/2}(ka)^2}{J_{l+1/2}(ka)^2 + N_{l+1/2}(ka)^2}.$$

Повний переріз розсіяння σ падає з ростом k від $4\pi a^2$ до $2\pi a^2$. Остання величина вдвічі більше класичного аналога. Це пояснюється тим, що при $k \rightarrow \infty$ половина відбитого потоку розсіюється вздовж напрямку падаючого, формуючи при інтерференції повну тінь. Саме ця частина не врахована в класиці.

§9. Частинка в періодичному потенціалі

9.1. Загальна теорія

Розглянемо рух частинки в одновимірному періодичному потенціалі U з періодом a . Теорема Блоха (теорема Флоке в математиці) стверджує, що стаціонарні хвильові функції мають вигляд

$$\psi_{sk}(x) = u_{sk}(x)e^{ikx}, \quad (9.1)$$

де u_{sk} – періодична функція з періодом a , квантове число s нумерує зони дозволених енергій, а квазіхвильове число k змінюється в межах першої зони Брілюена $(-\pi/a, \pi/a)$. Практично функції (9.1) можна знайти як розв'язки стаціонарного рівняння Шредингера на проміжку $x \in (x_0, x_0 + a)$ з межовими умовами $\psi(x_0 + a) = \psi(x_0)e^{ika}$, $\psi'(x_0 + a) = \psi'(x_0)e^{ika}$. Оскільки $\bar{\psi}_{sk} = \psi_{s,-k}$, рівні енергії двократно вироджені: $E_s(k) = E_s(-k)$. Домовимося нормувати функції (9.1) стандартним для неперервного спектру чином (3.3):

$$\langle \psi_{sk} | \psi_{s'k'} \rangle = 2\pi \delta(k - k') \delta_{ss'},$$

що еквівалентно такій умові:

$$\frac{1}{a} \int_0^a \bar{\psi}_{sk}(x) \psi_{s'k}(x) dx \equiv \frac{1}{a} \int_0^a \bar{u}_{sk}(x) u_{s'k}(x) dx = \delta_{ss'}. \quad (9.2)$$

Тоді розклад (3.4) виглядатиме так:

$$\psi(x) = \sum_s \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \langle \psi_{sk} | \psi \rangle \psi_{sk}(x) \frac{dk}{2\pi}. \quad (9.3)$$

Домовимося позначати через $A_{ss'}$ “укорочені” матричні елементи

$$A_{ss'} = \frac{1}{a} \int_0^a \bar{\psi}_{sk}(x) \hat{A} \psi_{s'k}(x) dx.$$

Зауважимо, що для них не виконується співвідношення (3.2), оскільки оператор координати неперіодичний. Через $\tilde{A}_{ss'}$ позначатимемо матричні елементи

$$\tilde{A}_{ss'} = \frac{1}{a} \int_0^a \bar{u}_{sk}(x) \hat{A} u_{s'k}(x) dx \equiv \left(e^{ik_0 x} \hat{A} e^{-ik_0 x} \right)_{ss'}.$$

Наприклад, для оператора імпульсу $\tilde{p}_{ss'} = p_{ss'} - \hbar k_0 \delta_{ss'}$.

Нехай \mathbf{M} – матриця Коші стаціонарного рівняння Шредингера на періоді. З тотожності $\det \mathbf{M} = 1$ випливає, що пара власних чисел цієї матриці – мультиплікаторів, має вигляд $\{\mu, \mu^{-1}\}$, де μ – розв'язок рівняння

$$\mu + \mu^{-1} = \text{tr } \mathbf{M}. \quad (9.4)$$

З умови обмеженості хвильової функції на нескінченності випливає, що $\mu = e^{ika}$ з дійсним k , яке в силу періодичності експоненти можна обмежити інтервалом $(-\pi/a, \pi/a)$, при цьому рівняння (9.4) зведеться до вигляду

$$\text{tr } \mathbf{M} = 2 \cos ka. \quad (9.5)$$

Знаючи \mathbf{M} , хвильову функцію завжди можна звести до періоду за формулою

$$\begin{pmatrix} \psi \\ \psi' \end{pmatrix} (x + an) = \mathbf{M}^n \begin{pmatrix} \psi \\ \psi' \end{pmatrix} (x).$$

В одновимірному випадку екстремуми зон розташовані в точках 0 або π/a . В околі цих точок можна користуватися *наближенням ефективної маси*. При фіксованому k_0 функції u_{sk_0} утворюють повний базис у просторі періодичних функцій (оскільки ψ_{sk_0} утворюють повний базис у просторі відповідних квазіперіодичних функцій), тому функцію u_{sk} можна розкласти в ряд по функціях u_{sk_0} . В цьому базисі матричні елементи гамільтоніана мають вигляд

$$\tilde{H}_{ss'} = E_s(k_0)\delta_{ss'} + \frac{\hbar^2(k - k_0)^2}{2m}\delta_{ss'} + \frac{\hbar(k - k_0)}{m}p_{ss'}(k_0). \quad (9.6)$$

Розглядаючи останній доданок в (9.6) як збурення і враховуючи, що $p_{ss}(k_0) = 0$ за рахунок дійсності функції ψ_{sk_0} в точках екстремуму зон⁶, у другому порядку теорії збурень одержимо

$$E_s(k) = E_s(0) + \frac{\hbar^2(k - k_0)^2}{2m_{\text{eff}}},$$

де

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m} = \left(1 + \frac{2}{m} \sum_{s' \neq s} \frac{|p_{ss'}(k_0)|^2}{E_s(k_0) - E_{s'}(k_0)} \right)^{-1}, \quad (9.7)$$

причому для верхівки зони ефективна маса завжди від'ємна. При цьому

$$u_{sk} = u_{sk_0} + \frac{\hbar(k - k_0)}{m} \sum_{s' \neq s} \frac{p_{ss'}(k_0)}{E_s(k_0) - E_{s'}(k_0)} u_{s'k_0}.$$

Для чисельних розрахунків часто використовується ортонормований базис *функцій Ваньє*

$$\psi_{s,n}(x) = \psi_s(x - na), \quad (9.8)$$

де $n \in \mathbb{Z}$,

$$\psi_s(x) = \frac{\sqrt{a}}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{i\phi(k)} \psi_{s,k}(x) dk,$$

а ϕ – довільна фазова функція, вибір якої диктується практичними потребами, як-то умова максимальної локалізованості функцій Ваньє, причому незалежно від вибору ϕ функції Ваньє спадають показниково з відстанню, а матричні елементи гамільтоніана мають вигляд

$$\langle sn | \hat{H} | s'n' \rangle = \delta_{ss'} \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{i(n-n')ka} E_{sk} dk$$

9.2. Гребінка Дірака

Нехай потенціал має вигляд $U(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{\hbar^2}{mr} \delta(x - na)$. Розбиваємо на області $na < x < (n+1)a$, так що $n = [x/a]$. В кожній такій області $\psi_n(x) = A_n \cos \lambda(x - na) + B_n \lambda^{-1} \sin \lambda(x - na)$, де $E = \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m}$. Зшиваючи одержимо

$$\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = \mathbf{M}^n \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix},$$

де

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 2r^{-1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \lambda a & \lambda^{-1} \sin \lambda a \\ -\lambda \sin \lambda a & \cos \lambda a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \lambda a & \lambda^{-1} \sin \lambda a \\ -\lambda \sin \lambda a + 2r^{-1} \cos \lambda a & \cos \lambda a + 2(\lambda r)^{-1} \sin \lambda a \end{pmatrix}$$

– матриця Коші на періоді. Числа λ визначаються з рівняння (9.5), яке в даному випадку має вигляд

$$\cos \lambda a + \frac{1}{\lambda r} \sin \lambda a = \cos ka.$$

⁶Звідси якраз і випливає, що точки 0 і π/a є точками екстремуму в кожній зоні.

Зони дозволених λ лежать у межах

$$-2 \arctan \lambda r + \pi l \leq \lambda a \leq \pi l, \quad l \in \mathbb{N},$$

причому для непарних l зона зростає в напрямі k від 0 до π/a , а для парних l — в протилежному напрямі. Неважко також бачити, що верхівки зон відповідають рівням енергії потенціального ящика ширини a .

Хвильова функція запишеться у вигляді

$$\psi_n(x) = \begin{pmatrix} \cos \lambda(x - na) & \lambda^{-1} \sin \lambda(x - na) \end{pmatrix} \mathbf{T} \begin{pmatrix} e^{ikna} & 0 \\ 0 & e^{-ikna} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix},$$

де

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \lambda^{-1} \sin \lambda a & \lambda^{-1} \sin \lambda a \\ e^{ika} - \cos \lambda a & e^{-ika} - \cos \lambda a \end{pmatrix}$$

— матриця перетворення \mathbf{M} до діагонального вигляду (її стовпчики — власні вектори). Розв'язок можна записати і в блохівському вигляді:

$$\psi(x) = c_1 u(x) e^{ikx} + c_2 \overline{u(x)} e^{-ikx},$$

де u — періодична функція, задана на проміжках наступним чином:

$$u_n(x) = e^{-ik(x-(n+1)a)} \sin \lambda(x - na) - e^{-ik(x-na)} \sin \lambda(x - (n+1)a).$$

Ефективні маси на межах зон такі:

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m} = \left(\lambda \frac{d^2 \lambda}{dk^2} \right)^{-1} = \frac{\left(1 + \frac{1}{\lambda^2 ar}\right) \sin \lambda a - \frac{1}{\lambda r} \cos \lambda a}{\lambda a \cos ka} = \begin{cases} \frac{1}{\lambda^2 ar} \left(1 + \frac{2r/a}{1 + \lambda^2 r^2}\right), & \text{дно зони,} \\ -\frac{1}{\lambda^2 ar}, & \text{верхівка зони.} \end{cases}$$

Зауважте, що ефективна маса залежить в основному від енергії: $E \approx \frac{\hbar^2}{2m_{\text{eff}} ar}$.

При великих енергіях ширина забороненої зони прямує до сталої величини:

$$E_{\text{gap}} = \frac{2\hbar^2}{ma^2} \left(\lambda a - \arctan \frac{1}{\lambda r} \right) \arctan \frac{1}{\lambda r} \rightarrow \frac{2\hbar^2}{mar}, \quad \lambda \rightarrow \infty,$$

причому $\frac{m_{\text{eff}}}{m} \approx \frac{1}{4} \frac{E_{\text{gap}}}{E}$.

Якщо $r < 0$, то уявні значення λ також попадають в спектр, причому при $r > -a$, маємо одну відщеплену зону від'ємних енергій, відповідаючу зв'язаним станам окремої δ -ями, інакше ця зона зливається з неперервним спектром.

§10. Спін

Які внутрішні ступені вільності може мати нерелятивістська частинка без введення нових полів і без її структурної декомпозиції (тобто введення нових внутрішніх симетрій)? Відповідь на це питання дає аналіз можливих незвідних представлень групи рухів тривимірного простору. Ці представлення розбиваються на два класи: $D^{(p,sp)}$ і $D^{(0,s)}$, де фізичний смисл індексів представлення такий: p — модуль імпульсу, s — модуль моменту, sp — їх скалярний добуток. Перший клас описує трансляційні ступені вільності частинки і вже використаний: кожна вільна частинка характеризується імпульсом \mathbf{p} , причому інваріантом є лише його модуль p (обертанням системи координат можна одержати всі можливі напрями). Другий описує “внутрішні обертання” частинки і дає поняття *спіну*.

Таким чином, кожна частинка характеризується новою фізичною величиною — безрозмірним спіном \mathbf{s} , інваріантом є його модуль s , який може приймати лише невід'ємні півцілі значення. Розмірність внутрішнього спінового простору $2s + 1$. Отже, хвильову функцію можна подати у вигляді вектора з компонентами ψ_σ , де $\sigma = \overline{-s, s}$ — проекція спіну на вісь z . Білінійна форма на таких функціях має вигляд

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \int \sum_{\sigma\tau} \varphi_\sigma^* A_{\sigma\tau} \psi_\tau dV.$$

Абсолютна величина безрозмірного спіну вводиться так, що $-i\mathbf{s}$ є інфінітезимальними операторами обертань у спіновому просторі, тобто при повороті системи координат на кут γ навколо осі \mathbf{n} хвильова функція перетворюється матрицею $\exp(-i\gamma\mathbf{n}\mathbf{s})$. Тоді \mathbf{s} – ермітів оператор, \mathbf{s}^2 має власні значення $s(s+1)$, а комутаційні співвідношення такі: $[s_i, s_j] = i\epsilon_{ijk}s_k$.

Порівнянням з механічним моментом імпульсу переконуємося, що величина $\mathbf{S} = \hbar\mathbf{s}$ має правильну розмірність і є фізичним спіном.

Розглянемо, зокрема, частинку зі спіном $1/2$. Вона описується двокомпонентною хвильовою функцією:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_{1/2} \\ \psi_{-1/2} \end{pmatrix}, \quad \psi^+ = (\bar{\psi}_{1/2} \quad \bar{\psi}_{-1/2}).$$

У базисі оператора s_z оператор спіну має вигляд $\mathbf{s} = \boldsymbol{\sigma}/2$, де

$$\boldsymbol{\sigma} = \left\{ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right\} \equiv \{\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$$

– матриці Паулі. Вони мають такі специфічні властивості: $\sigma_i^2 = 1$ і $\sigma_i\sigma_j = i\epsilon_{ijk}\sigma_k$. Власними функціями оператора s_z є пара

$$\psi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \psi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (10.1)$$

Оператор повороту на кут γ навколо осі \mathbf{n} , набирає вигляду $\exp(-i\gamma\mathbf{n}\boldsymbol{\sigma}/2)$, де в термінах кутів Ейлера

$$\mathbf{n}\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \cos\beta & e^{-i\alpha}\sin\beta \\ e^{i\alpha}\sin\beta & -\cos\beta \end{pmatrix}.$$

Розділ III

Дискретні системи

§11. Осциляції Рабі

Для відкритої квантової системи взаємодію з оточенням часто можна описати простим релаксаційним членом, тоді рівняння для оператора густини матиме вигляд

$$i\hbar \left(\dot{\rho}_{nm} + i\omega_{nm}\rho_{nm} + \frac{\rho_{nm} - \rho_{nm}^{(0)}}{\tau_{nm}} \right) = \sum_k (V_{nk}\rho_{km} - \rho_{nk}V_{km}) \quad (11.1)$$

Розглянемо приклад дворівневої системи з невиродженими рівнями. Оператор густини в даному випадку має вигляд

$$\begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix}.$$

Враховуючи співвідношення

$$\rho_{11} + \rho_{22} = 1, \quad \rho_{12} = \rho_{21}^*, \quad \rho_{ii}^* = \rho_{ii},$$

незалежних величин лише три. Виберемо їх у вигляді дійсної $\rho_{11} - \rho_{22}$ і комплексної ρ_{21} . Нехай гамільтоніан має вигляд

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} + V(t),$$

тоді (11.1) зведеться до наступної системи:

$$\begin{aligned} \frac{d(\rho_{11} - \rho_{22})}{dt} + \frac{1}{\tau_{11}} \left((\rho_{11} - \rho_{22}) - (\rho_{11}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)}) \right) &= -\frac{2i}{\hbar} V_{21}^* \rho_{21} + \text{c.c.}, \\ \frac{d\rho_{21}}{dt} + \left(i\omega_{21} + \frac{1}{\tau_{21}} \right) \rho_{21} &= -\frac{i}{\hbar} V_{21} (\rho_{11} - \rho_{22}) + \frac{i}{\hbar} (V_{11} - V_{22}) \rho_{21}, \end{aligned}$$

де $\tau_{11} = \tau_{22}$ – час релаксації діагональних елементів до їх рівноважного значення, $\tau_{21} = \tau_{12}$ – час релаксації недиагональних елементів (для розріджених газів, при низьких температурах релаксація зумовлена лише непружними процесами, тоді $\tau_{21} = 2\tau_{11}$; для густих газів, конденсованого середовища в оптичному діапазоні $\tau_{21} \ll \tau_{11}$).

Розглянемо дворівневу систему в змінному електричному полі амплітуди $A(t)$ у дипольному наближенні за умови, що власний дипольний момент системи відсутній. Тоді матимемо:

$$V_{21} \equiv V_{12}^* = -\frac{1}{2} d_{21} (A(t)e^{-i\omega t} + A^*(t)e^{i\omega t}), \quad V_{ii} = 0.$$

Введемо нові дійсні змінні (u, v, w) таким чином:

$$\rho_{21} = \frac{1}{2}(u + iv)e^{-i\omega t}, \quad \rho_{12} = \frac{1}{2}(u - iv)e^{i\omega t}, \quad \rho_{11} - \rho_{22} = w.$$

Зауважимо, що величина u визначає показник заломлення, а v – коефіцієнт поглинання середовища (підсилення, якщо $w_0 > 0$), оскільки поляризованість системи $\alpha = -d_{12}(u + iv)/2$. В результаті одержимо

систему:

$$\begin{cases} \dot{u} + \gamma_2 u + v \delta = -w f_2(t), \\ \dot{v} + \gamma_2 v - u \delta = w f_1(t), \\ \dot{w} + \gamma_1 (w - w_0) = u f_2(t) - v f_1(t), \end{cases}$$

де $f_1(t) + i f_2(t) = d_{21} (A(t) + A^*(t) e^{2i\omega t}) / \hbar$, $\gamma_1 = 1/\tau_{11}$, $\gamma_2 = 1/\tau_{21}$, $\delta = \omega - \omega_{21}$. Позначимо також $\Omega = |d_{21} A| / \hbar$.

Типовими є такі співвідношення між параметрами: $\gamma_{1,2} \ll \omega_{21}$ (релаксаційні процеси повільніші квантових осциляцій), $\delta \ll \omega_{21}$ (умова резонансу), $\Omega \ll \omega_{21}$ (невелике поле). В цьому випадку можна користуватися наближенням огибаючої, розглядаючи повільну зміну амплітуди на фоні малих коливань з частотою $\omega_{21} \approx \omega$. Записавши систему у вигляді

$$\begin{pmatrix} \dot{u} \\ \dot{v} \\ \dot{w} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \gamma_2 & \delta & 0 \\ -\delta & \gamma_2 & -\Omega \\ 0 & \Omega & \gamma_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \gamma_1 w_0 \end{pmatrix} + \Omega \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\sin 2\omega t \\ 0 & 0 & \cos 2\omega t \\ \sin 2\omega t & -\cos 2\omega t & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix},$$

бачимо, що останній доданок після усереднення по періоду квантових осциляцій можна розглядати як збурення. Рівняння для повільнозмінної амплітуди – лінійне зі сталими коефіцієнтами. Характеристичні показники задовольняють рівняння

$$(\gamma_1 + \lambda) ((\gamma_2 + \lambda)^2 + \delta^2 + \Omega^2) = \Omega^2 (\gamma_1 - \gamma_2).$$

Всі три корені мають від'ємні дійсні частини порядку $\gamma_{1,2}$. Це означає, що на великих часах $t \gtrsim 1/\gamma_{1,2}$ система релаксує до квазістаціонарного стану (ефект насичення):

$$\begin{aligned} u &= -\frac{\Omega \delta}{\gamma_2^2 + \delta^2} w, \\ v &= \frac{\Omega \gamma_2}{\gamma_2^2 + \delta^2} w, \\ w &= w_0 \left(1 + \frac{\Omega^2}{\gamma_1 \gamma_2} \frac{\gamma_2^2}{\gamma_2^2 + \delta^2} \right)^{-1}. \end{aligned}$$

Видно, що γ_2 – півширина лінії поглинання.

У випадку слабого затухання, $\gamma_{1,2} \ll \Omega$, будуть два комплексно спряжених розв'язки з уявною частиною порядку $\sqrt{\Omega^2 + \delta^2}$. Це означає, що на невеликих часах, $t \ll 1/\gamma_{1,2}$, в системі відбуваються осциляції самої амплітуди – так звані *осциляції Рабі*. Зокрема, якщо $\gamma_{1,2} = 0$, то розв'язок наступний:

$$\begin{aligned} u &= w_0 \frac{\Omega \delta}{\Omega^2 + \delta^2} (\cos \sqrt{\Omega^2 + \delta^2} t - 1), \\ v &= w_0 \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + \delta^2}} \sin \sqrt{\Omega^2 + \delta^2} t, \\ w &= w_0 + w_0 \frac{\Omega^2}{\Omega^2 + \delta^2} (\cos \sqrt{\Omega^2 + \delta^2} t - 1). \end{aligned}$$

§12. Формула Ландау–Зенера

Розглянемо ізольовану дворівневу систему з гамільтоніаном

$$H(t) = \begin{pmatrix} E_1(t) & V \\ \bar{V} & E_2(t) \end{pmatrix}.$$

У діабатичному представленні еволюція коефіцієнтів визначається системою (2.6):

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{c}_1 &= V \exp \left(i \int \omega_{12}(t) dt \right) c_2, \\ i\hbar \dot{c}_2 &= \bar{V} \exp \left(-i \int \omega_{12}(t) dt \right) c_1. \end{aligned}$$

Розглянемо найпростішу модель перетину рівнів: $\omega_{12} = \alpha^2 t$. Обезрозміримо рівняння заміною $\tau = \alpha t$:

$$\begin{aligned} i\dot{c}_1 &= qe^{i\tau^2/2}c_2, \\ i\dot{c}_2 &= \bar{q}e^{-i\tau^2/2}c_1, \end{aligned}$$

де $q = \frac{V}{\hbar\alpha}$. Цю систему зручно перетворити до вигляду

$$\ddot{c}_{1,2} \mp i\dot{c}_{1,2} + pc_{1,2} = 0,$$

де $p = |q|^2$. Нехай у початковий момент часу заселений перший рівень: $c_1(-\infty) = 1$, $c_2(-\infty) = 0$. Знайдемо еволюцію заселення другого рівня.

Диференціальна задача для c_2 має вигляд:

$$\ddot{c}_2 + i\dot{c}_2 + pc_2 = 0, \quad c_2(-\infty) = 0, \quad \dot{c}_2(\tau) \sim -i\bar{q}e^{-i\tau^2/2}, \quad \tau \rightarrow -\infty.$$

Парою лінійно незалежних розв'язків рівняння є функції

$$\tau e^{-i\tau^2/2} M\left(1 + \frac{ip}{2}, \frac{3}{2}, \frac{i\tau^2}{2}\right), \quad \tau e^{-i\tau^2/2} U\left(1 + \frac{ip}{2}, \frac{3}{2}, \frac{i\tau^2}{2}\right),$$

де M, U – вироджені гіпергеометричні функції Кумера, аргументи яких надалі опускатимемо. Функція M ціла, а функція U регулярна за винятком логарифмічної особливості у нулі. Умову на $-\infty$ задовольняє тільки друга функція. Звідси випливає, що розв'язок має наступний вигляд:

$$c_2(\tau) = (A|\tau|U + B\tau_+M)e^{-i\tau^2/2},$$

де $\tau_+ = \tau$, при $\tau > 0$, і нуль в іншому випадку. Ця функція автоматично задовольняє умову $c_2(-\infty) = 0$ і неперервна в нулі. Коефіцієнт A визначаємо з другої умови на нескінченності, що дасть

$$A = \frac{\bar{q}}{2}e^{-\pi p/4}.$$

Коефіцієнт B визначаємо з умови неперервності похідної у нулі, що дасть

$$B = -2A \left. \frac{d(\tau U)}{d\tau} \right|_{\tau=0} \equiv \frac{4\sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + i\frac{p}{2}\right)} A.$$

Графіки часових залежностей див. у Maple-файлі. При $\tau \rightarrow +\infty$ перехід у стан 2 відбувається з імовірністю

$$|c_2(+\infty)|^2 = 1 - e^{-2\pi p}$$

(див. елегантний вивід цієї формули в [16]). Оскільки

$$|c_2(0)|^2 = \frac{1 - e^{-\pi p}}{2}$$

такого ж порядку, що й $|c_2(+\infty)|^2$, швидкість переходу можна оцінити за формулою

$$\frac{|\dot{c}_2(0)|}{|c_2(0)|} = \sqrt{\Re \left[2(1+i) \frac{\Gamma\left(1 + i\frac{p}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + i\frac{p}{2}\right)} \right]}.$$

Для малих p ця величина близька до одиниці, тобто швидкість переходу дорівнює α . При великих p ця величина спадає як $p^{-1/4}$, уповільнюючи перехід.

Розділ IV

Наближені методи

§13. Квазікласичне наближення

Квазікласичне наближення (метод ВКБ) застосовне тоді, коли визначена хвиля де Бройля, тобто коли довжина хвилі мало змінюється на відстанях порядку її самої: $d\lambda/dx \ll 1$, це дає таку умову: $m\hbar F/p^3 \ll 1$. Крім того наступна поправка дає додатково умову $m^2\hbar \int F^2/p^5 dx \ll 1$.

В першому наближенні хвильова функція в області квазікласичності має вигляд хвилі де Бройля:

$$\psi(x) = \frac{c_1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx\right) + \frac{c_2}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx\right), \quad (13.1)$$

де $p(x) \equiv p(x, E) = \sqrt{2m(E - U(x))}$. Аналізуючи поведінку точних розв'язків рівняння Шредінгера в областях порушення умов квазікласичності, зшиваємо хвилі де Бройля в сусідніх областях квазікласичності і одержуємо рівняння на спектр. Для кусково сталих потенціалів квазікласичне наближення дає, очевидно, точні результати.

Нехай потенціал на заданому рівні енергії має лише дві точки повороту класичної траєкторії $x_1 \leq x \leq x_2$ і нехай скрізь за винятком околів точок повороту виконуються умови квазікласичного наближення. Тоді (13.1) набуде вигляду

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{(-1)^n c_1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_1} |p(y)| dy\right), & x < x_1, \\ \frac{(-1)^n c}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x) dx - \phi_1\right) \equiv \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x) dx - \phi_2\right), & x_1 < x < x_2, \\ \frac{c_2}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} |p(y)| dy\right), & x > x_2, \end{cases} \quad (13.2)$$

де $n \geq 0$ – головне квантове число (кількість вузлів хвильової функції), а амплітуди $c_{1,2}$ і фази $0 < \phi_{1,2} \leq \pi/2$ визначаються поведінкою потенціалу в околі точок повороту. З другого рядка в (13.2) одержимо рівняння на спектр, яке називається правилом квантування Бора–Зомерфельда:

$$\oint p(x, E) dx \equiv 2 \int_{x_1}^{x_2} p(x, E) dx = 2\pi\hbar \left(n + \frac{\phi_1 + \phi_2}{\pi} + o(1) \right), \quad (13.3)$$

тут $o(1)$ відповідає асимптотиці $n \rightarrow \infty$. Умова нормування в першому наближенні дає

$$c = \sqrt{\frac{4m}{T(E)}}, \quad \text{де період } T(E) = \oint \frac{m dx}{p(x, E)} \equiv 2\pi\hbar \frac{dn}{dE}.$$

Аналіз рівняння Шредінгера в околі точки повороту (на прикладі x_1) дає таке [1, с. 206]:

- Якщо $|F(x_1)| < \infty$, то $\phi_1 = \pi/4$ і $c_1 = c/2$.
- Якщо рух обмежений стінкою $U(x) \sim +(x - x_1)^{-s}$, $s > 2$, то в околі точки x_1 працює квазікласичне наближення, а оскільки хвильова функція неперервна і $\psi(x_1) = 0$, то $\phi_1 = \pi/2$ і $c_1 = 0$.

- Якщо x_1 – особлива точка потенціалу виду $U(x) \sim \pm(x - x_1)^{-s}$, $s \leq 2$, то заміною $\psi(x) = e^{\xi/2}u(\xi)$, $x - x_1 = e^\xi$ рівняння зведеться до першого випадку з $\phi_1 = \pi/4$, проте повертаючись у формулі (13.3) до змінної x , побачимо, що потенціал треба замінити на ефективний $U_{\text{eff}}(x) = U(x) + \hbar^2/8m(x - x_1)^2$. Зокрема, для випадку $U(x) \sim \alpha(x - x_1)^{-2}$ можна використовувати звичайний потенціал, але зі складнішою фазою

$$\phi_1 = \frac{\pi}{4} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{8m\alpha}{\hbar^2}} - \sqrt{\frac{8m\alpha}{\hbar^2}} \right).$$

Слід зауважити, що для достатньо плоских потенціалів, тобто таких що $U''(x_0) = 0$ в точці x_0 мінімуму потенціалу, квазікласичне наближення дає хорошу оцінку і для основного рівня, при цьому малим параметром є величина $\frac{\hbar^2}{m(E_0 - U(x_0))(x_2 - x_1)^2}$.

Для руху в сферично симетричному потенціалі $U(r)$ для модифікованої радіальної функції (4.6) ми маємо одновимірну задачу в потенціалі $U_l(r)$ (4.7) з межевою умовою в точці $r = 0$. Тоді правила квантування такі:

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} p_{\text{eff}}(r, E) dr = \pi \hbar \left(n_r + \frac{1}{4} + \frac{\phi}{\pi} \right),$$

де ϕ визначається поведінкою потенціалу в зовнішній точці повороту, а ефективний потенціал має вигляд:

$$U_{\text{eff}}(r) = U_l(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{1}{4} \equiv U(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} (l + d/2 - 1)^2.$$

Узагальнюючи (13.3) на випадок системи з s ступенями вільності, одержимо квазікласичну формулу для кількості квантових станів з енергією, не вище заданої:

$$\Gamma(E) = \int_{H(p,q) \leq E} \frac{d^s p d^s q}{(2\pi \hbar)^s}, \quad (13.4)$$

при цьому густина станів

$$g(E) \equiv \frac{d\Gamma(E)}{dE} = \frac{1}{\hbar \omega(E)},$$

де $\omega(E)$ – циклічна частота руху по класичній траєкторії.

У випадку тунелювання маємо таку формулу для коефіцієнта проходження [1, с. 220]:

$$D \sim \exp \left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} |p(x, E)| dx \right), \quad (13.5)$$

причому передекспоненційний множник в першому наближенні невизначений (точніше, дорівнює одиниці, але невизначеність такого ж порядку).

§14. Варіаційний метод

Для знаходження основного стану мінімізуємо енергію $E = \int \bar{\psi} \hat{H} \psi dV$ за умови $\int \bar{\psi} \psi dV = 1$. Для збуджених станів додаємо ще умови ортогональності нижчим станам. При виборі пробної функції потрібно враховувати межові умови, асимптотику хвильової функції в особливих точках і на нескінченності, симетрію задачі, а також деякі загальні принципи, наприклад, в мінімумі потенціалу хвильова функція максимальна.

Для сферично симетричних потенціалів інтеграли енергії і нормування мають вигляд:

$$E = \int_0^\infty \left[\frac{\hbar^2}{2m} R'^2 + \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+d-2)}{r^2} + U(r) \right) R^2 \right] r^{d-1} dr, \quad \int_0^\infty R^2 r^{d-1} dr = 1,$$

або ж для модифікованої радіальної функції (4.6):

$$E = \int_0^\infty \left[\frac{\hbar^2}{2m} \chi'^2 + \left(\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(l(l+d-2) + \frac{1}{2}(d-1)(d-3) \right) + U(r) \right) \chi^2 \right] dr, \quad \int_0^\infty \chi^2 dr = 1.$$

Варіаційний принцип є основою для чисельного методу розкладу хвильової функції по скінченному базису.

§15. Стационарна теорія збурень

Нехай гамільтоніан має вигляд $H = H^{(0)} + V$, де V – оператор збурення. Розкладаємо власні значення енергії і власні функції в ряд $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots$ і $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots$ по амплітуді збурення.

У випадку невідроджених рівнів, позначивши $E_{nm} = E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$, одержимо [1, с. 167] такі поправки до енергії:

$$E_n^{(1)} = V_{nn}, \quad E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_{nm}}, \quad E_n^{(3)} = \sum_{m \neq n} \sum_{k \neq n} \frac{V_{nm} V_{mk} V_{kn}}{E_{nm} E_{nk}} - \sum_{m \neq n} \frac{V_{nn} |V_{mn}|^2}{E_{nm}^2}, \quad (15.1)$$

і аналогічно для хвильової функції:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_{nm}} \psi_m^{(0)}, \quad \psi_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \left(\sum_{k \neq n} \frac{V_{mk} V_{kn}}{E_{nm} E_{nk}} - \frac{V_{mn} V_{nn}}{E_{nm}^2} \right) \psi_m^{(0)} - \frac{1}{2} \left(\sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_{nm}^2} \right) \psi_n^{(0)}. \quad (15.2)$$

Корисно також мати поправки до матричних елементів операторів:

$$A_{mn}^{(1)} = \sum_{k \neq m} \frac{V_{mk}}{E_{mk}} A_{kn}^{(0)} + \sum_{k \neq n} A_{mk}^{(0)} \frac{V_{kn}}{E_{nk}}. \quad (15.3)$$

Для оператора густини ця формула непридатна, у випадку багаточастинкової системи невзаємодіючих ферміонів матимемо:

$$\rho^{(0)} = \sum_n^{\text{occ}} |\psi_n^{(0)}\rangle \langle \psi_n^{(0)}|, \quad \rho^{(1)} = \sum_n^{\text{occ}} \sum_m^{\text{uno}} \frac{V_{nm}}{E_{nm}} |\psi_n^{(0)}\rangle \langle \psi_m^{(0)}| + \text{h.c.}, \quad (15.4)$$

$$\rho^{(2)} = \left\{ \sum_{n,m}^{\text{occ}} \sum_k^{\text{uno}} - \sum_{n,m}^{\text{uno}} \sum_k^{\text{occ}} \right\} \frac{V_{nk} V_{km}}{E_{nk} E_{km}} |\psi_n^{(0)}\rangle \langle \psi_m^{(0)}| + \left\{ \sum_n^{\text{occ}} \sum_m^{\text{uno}} \sum_k^{\text{uno}} - \sum_n^{\text{uno}} \sum_m^{\text{occ}} \sum_k^{\text{occ}} \right\} \left(\frac{V_{nk} V_{km}}{E_{nk} E_{nm}} |\psi_n^{(0)}\rangle \langle \psi_m^{(0)}| + \text{h.c.} \right),$$

де “occ” і “uno” означають суму по заповнених і незаповнених рівнях відповідно, а суми у фігурних дужках означають, що підсумні вирази у них однакові і вказані справа від фігурних дужок. Умовою застосовності стационарної теорії збурень є малість поправок порівняно з відстанню між сусідніми рівнями незбуреної задачі.

Випадак виродження принципово складніший. Нехай даний рівень енергії $E_{n\nu}^{(0)}$ незбуреної задачі вироджений, де n – головне квантове число, а ν нумерує вироджені квантові стани. Тоді вибір власних функцій незбуреної задачі неоднозначний. Зафіксуємо якимось чином цей вибір, маркуючи такий базис, а також обчислені на ньому матричні елементи тильдою, як от $\tilde{\psi}_{n\nu}^{(0)}$. Перший крок теорії збурень полягає у відшуванні правильних хвильових функцій нульового порядку $\psi_{n\nu}^{(0)}$, правильних в тому розумінні, що кожна з них повністю належить підпростору якогось рівня енергії збуреної задачі. Шукаємо розв’язок у вигляді $\psi_{n\nu}^{(0)} = \sum_\mu c_\mu \tilde{\psi}_{n\mu}^{(0)}$. Коефіцієнти розкладу є розв’язками наступної спектральної задачі (так зване секулярне рівняння):

$$\sum_\mu \tilde{V}_{n\nu, n\mu} c_\mu = E_n^{(1)} c_\nu, \quad (15.5)$$

власні значення якої дають перші поправки до енергії. Може так статися, що кратність виродження рівнів поправлених секулярним рівнянням (15.5) не відповідає точному розв’язку, тоді матричні елементи $\tilde{V}_{n\nu, n\mu}$ в (15.5) треба підправляти теорією збурення вищих порядків. Зокрема, в другому порядку замість $\tilde{V}_{n\nu, n\mu}$ в рівняння (15.5) підставляємо [1, с. 170]

$$\tilde{V}_{n\nu, n\mu} + \sum_{k \neq n, \kappa} \frac{\tilde{V}_{n\nu, k\kappa} \tilde{V}_{k\kappa, n\mu}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}.$$

Поправки вищих порядків обчислюються на базі правильних функцій нульового порядку за формулами

$$E_{n\nu}^{(2)} = \sum_{m \neq n, \mu} \frac{|V_{m\mu, n\nu}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \equiv \sum_{m \neq n, \mu} \frac{|\tilde{V}_{m\mu, n\nu}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

для енергії і

$$\psi_{n\nu}^{(1)} = \sum_{m \neq n, \mu} \frac{V_{m\mu, n\nu}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_{m\mu}^{(0)} + \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{(V_{n\nu, n\nu} - V_{n\mu, n\mu})} \left(\sum_{k \neq n, \kappa} \frac{V_{n\mu, k\kappa} V_{k\kappa, n\nu}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \right) \psi_{n\mu}^{(0)}$$

для хвильової функції. Умовою застосовності теорії є малість поправок порівняно з відстанню між сусідніми рівнями енергії незбуреної задачі (тобто стани, для яких виродження знялося, не враховуються).

§16. Нестационарна теорія збурень

Нехай гамільтоніан має вигляд $H = H^{(0)} + V(t)$, де $V(t)$ – оператор збурення, а $H^{(0)}$ не залежить від часу. Розв'язок нестационарного рівняння Шредінгера шукаємо у вигляді

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) \psi_n^{(0)} \exp\left(-iE_n^{(0)}t/\hbar\right), \quad (16.1)$$

де $\psi_n^{(0)}$ – власні функції оператора $H^{(0)}$. Для коефіцієнтів розкладу одержимо рівняння

$$i\hbar \dot{c}_n = \sum_k V_{nk}(t) e^{i\omega_{nk}t} c_k, \quad (16.2)$$

де

$$\omega_{nk} = \frac{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}{\hbar}, \quad (16.3)$$

Не обмежуючи загальності, виберемо незбурену хвильову функцію у вигляді $\psi_m^{(0)} \exp\left(-iE_m^{(0)}t/\hbar\right)$, маркуючи це додатковим індексом в коефіцієнтах розкладу: c_{nm} . Використовуючи теорію збурень, шукаємо розв'язок рівняння (16.2) у вигляді ряду теорії збурень $c_{nm} = \delta_{nm} + c_{nm}^{(1)} + c_{nm}^{(2)} + \dots$ по амплітуді збурення. В перших двох порядках одержимо

$$c_{nm}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int V_{nm}(t) e^{i\omega_{nm}t} dt, \quad (16.4)$$

$$c_{nm}^{(2)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_k \int_{t > t_1 > t_2} V_{nk}(t_1) e^{i\omega_{nk}t_1} V_{km}(t_2) e^{i\omega_{km}t_2} dt_1 dt_2. \quad (16.5)$$

Умова застосовності теорії стандартна: малість поправок першого порядку.

Залежно від типу часової залежності збурення розрізняють кілька випадків, які розглянемо нижче.

16.1. Обмежені в часі збурення

Якщо збурення обмежене в часі (формально, якщо інтеграли Фур'є всіх $V_{nm}(t)$ збігаються), то природно поставити таку задачу: при $t = -\infty$ система перебуває у стаціонарному стані з хвильовою функцією $\psi_i = \psi_m^{(0)}$, яка імовірність знайти систему в стаціонарному стані $\psi_f = \psi_n^{(0)}$ при $t = +\infty$, причому такі стаціонарні стани існують, оскільки за умовою $V(\pm\infty) = 0$. В першому порядку теорії збурень відповідь дається, очевидно, за допомогою формули (16.4), яка дає

$$w_{mn} = |c_{nm}(+\infty)|^2 = \left| \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} V_{nm}(t) e^{i\omega_{nm}t} dt \right|^2$$

при $m \neq n$. Для діагональних елементів в першому порядку результат малозмістовний: $w_{mm} = 1$, тож слід скористатися формулою повної імовірності: $w_{mm} = 1 - \sum_n w_{mn}$.

Наприклад, якщо $V_{nm}(t) = V_{nm} \mathcal{I}\{0 < t < T\}$, тобто незалежне від часу збурення діє протягом часу T , то

$$w_{mn} = \frac{|V_{nm}|^2}{\hbar^2 \omega_{nm}^2} 2(1 - \cos \omega_{nm}T).$$

16.2. Збурення з обмеженою зміною в часі

Подібна ситуація виникає, коли збурення в часі необмежене, але його зміна обмежена в часі, тобто $V(-\infty) = 0$ і існує $\lim_{t \rightarrow +\infty} V(t) \equiv V(+\infty) \neq 0$. Тоді при $t = \pm\infty$ знову ж таки існують стаціонарні стани $\psi_i = \psi_m^{(0)}$ і ψ_f , але власні функції ψ_f відрізняються від $\psi_n^{(0)}$, хоча для малих збурень структура спектру зберігається, тому зберігається й індексація рівнів. В першому наближенні теорії збурень матимемо при $t \rightarrow +\infty$

$$c_{nm}^{(1)}(t) = -\frac{V_{nm}(+\infty)}{\hbar\omega_{nm}} e^{i\omega_{nm}t} + \frac{1}{\hbar\omega_{nm}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial V_{nm}(\tau)}{\partial \tau} e^{i\omega_{nm}\tau} d\tau.$$

Покажемо, що перший член дає поправку до власних функцій, а другий — імовірності переходів. Для простоти розглянемо невідроджені рівні. Імовірність переходу дається формулою

$$w_{mn} = \left| \langle \psi_n^f | \psi(+\infty) \rangle \right|^2, \text{ де } \psi_n^f = \left(\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} \right) \exp \left[-i \left(E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \right) t / \hbar \right],$$

причому поправки до енергій і власних функцій обчислюються за оператором збуренням $V(+\infty)$. За формулами (15.1) і (15.2) одержимо

$$\langle \psi_n^f | \psi(+\infty) \rangle = \frac{\exp [iV_{nn}(+\infty)t/\hbar]}{\hbar\omega_{nm}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial V_{nm}(\tau)}{\partial \tau} e^{i\omega_{nm}\tau} d\tau,$$

звідки

$$w_{mn} = \left| \frac{1}{\hbar\omega_{nm}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial V_{nm}(t)}{\partial t} e^{i\omega_{nm}t} dt \right|^2$$

при $m \neq n$. Діагональні елементи не можна обчислити за формулою (16.4), оскільки інтеграл розбігається. Звертаючись до точного рівняння (16.2) для c_{mm} у першому порядку теорії збурень для невідроджених рівнів матимемо:

$$c_{mm}(t) = \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t V_{mm}(\tau) d\tau \right],$$

а імовірність переходу тривіальна: $w_{mm} = 1$, тобто треба використовувати формулу повної імовірності: $w_{mm} = 1 - \sum_m w_{mn}$.

Наприклад, якщо $V_{nm}(t)$ лінійно зростає від 0 до фіксованого V_{nm} на проміжку часу T , то

$$w_{mn} = \frac{|V_{nm}|^2}{\hbar^2 \omega_{nm}^2} \frac{2(1 - \cos \omega_{nm}T)}{\omega_{nm}^2 T^2}.$$

Залежно від швидкості зміни $V(t)$ розрізняють два граничні випадки. Якщо зміна повільна, тобто матричні елементи $V_{nm}(t)$ мало змінюються на часах порядку ω_{nm}^{-1} , то таке збурення називається адіабатичним, оскільки переходи між рівнями з різними значеннями енергії відсутні (енергія — адіабатичний інваріант). Переходи в цьому випадку відбуваються лише між виродженими по енергії рівнями.

У протилежному випадку миттєвого збурення хвильова функція системи відразу після включення збурюючого потенціалу залишається такою ж, як і до включення. В цьому випадку імовірності переходів можна обчислити точно за формулою $w_{if} = |\langle \psi_f | \psi_i \rangle|^2$, якщо відомі точні власні функції збуреної системи ψ_f . Для малих збурень у першому порядку одержимо результат стаціонарної теорії збурень: $w_{mn} = |V_{nm}|^2 / (\hbar\omega_{nm})^2$.

16.3. Періодичне збурення. Нерезонансний випадок

У першому порядку теорії збурень $V(t)$ входить лінійно, а тому будь-яке періодичне збурення можна представити інтегралом Фур'є. Тому достатньо обмежитися збуреннями виду $\hat{V}(t) = \hat{F}^- e^{-i\omega t} + \hat{F}^+ e^{i\omega t}$. Нас цікавлять лише періодичні розв'язки, тобто стаціонарний режим.

Розглянемо спершу нерезонансний випадок, тобто $\omega \neq \omega_{nm}$. За формулою (16.4) одержимо

$$c_{nm}^{(1)}(t) = -\frac{F_{nm}}{\hbar(\omega_{nm} - \omega)} e^{i(\omega_{nm} - \omega)t} - \frac{\overline{F_{mn}}}{\hbar(\omega_{nm} + \omega)} e^{i(\omega_{nm} + \omega)t}. \quad (16.6)$$

Матричні елементи операторів слід брати у представленні Гейзенберга, оскільки задача нестационарна. Виділятимемо їх шрифтом, щоб відрізнити їх від матричних елементів, узятих на власних функціях

незбуреного гамільтоніану. Для стаціонарного гамільтоніану $\mathcal{A}_{nm}^{(0)}(t) = A_{nm}e^{i\omega_{nm}t}$. В першому наближенні теорії збурень [1, с. 179]

$$\mathcal{A}_{nm}^{(1)}(t) = -\frac{e^{-i\omega_{nm}t}}{\hbar} \sum_k \left[\left(\frac{A_{nk}F_{km}}{\omega_{km} - \omega - i0} + \frac{F_{nk}A_{km}}{\omega_{kn} + \omega + i0} \right) e^{-i\omega t} + \left(\frac{A_{nk}\overline{F_{mk}}}{\omega_{km} + \omega - i0} + \frac{\overline{F_{kn}}A_{km}}{\omega_{kn} - \omega + i0} \right) e^{i\omega t} \right], \quad (16.7)$$

тут $i0$ додається для того, щоб формула формально справджувалася і у випадку резонансу.

Прикладом практичного використання одержаної формули є обчислення сприйнятливості квантової системи. Нехай до системи прикладається зовнішнє поле величини \mathcal{E} так, що $\hat{F} = \hat{X}\mathcal{E}$. Тоді сприйнятливість χ_n системи у квантовому стані n , означена співвідношенням $\mathcal{A}_{nn}^{(1)}(\omega) = \chi_n(\omega)\mathcal{E}$, дається виразом

$$\chi_n(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \sum_k \left(\frac{A_{nk}X_{kn}}{\omega_{kn} - \omega - i0} + \frac{X_{nk}A_{kn}}{\omega_{kn} + \omega + i0} \right). \quad (16.8)$$

Зокрема, для поляризованості квантової системи¹ маємо $A = e(\mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle)$ і $\hat{X} = -e\mathbf{r}$, а отже

$$\alpha_n^{ij}(\omega) = \frac{e^2}{\hbar} \sum_k \left(\frac{r_{nk}^i r_{kn}^j}{\omega_{kn} - \omega - i0} + \frac{r_{nk}^j r_{kn}^i}{\omega_{kn} + \omega + i0} \right) \equiv \frac{2e^2}{\hbar} \sum_k \left(\frac{\Re r_{nk}^i r_{kn}^j}{\omega_{kn}^2 - \omega^2} \omega_{kn} + i \frac{\Im r_{nk}^i r_{kn}^j}{\omega_{kn}^2 - \omega^2} \omega \right).$$

В загальному випадку цей тензор складається з дійсної симетричної компоненти і уявної антисиметричної. Якщо ж ψ_n можна вибрати дійсною, то друга компонента обнулюється, і поляризованість є дійсним симетричним тензором вигляду

$$\alpha_n^{ij}(\omega) = \frac{e^2}{m} \sum_k \frac{f_{kn}^{ij}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}, \quad (16.9)$$

де безрозмірний тензор

$$f_{kn}^{ij} = \frac{2m\omega_{kn}}{\hbar} \Re r_{nk}^i r_{kn}^j$$

називається тензором *сил осцилятора* (в дипольному наближенні). У випадку ізотропного поля компоненти тензора усереднюються:

$$f_{kn}^{\text{iso}} = \frac{2m\omega_{kn}}{3\hbar} |\mathbf{r}_{kn}|^2.$$

16.4. Періодичне збурення. Випадок резонансу

Нехай частота збурення така, що $\omega = \omega_{21} + \delta$ для деякої пари рівнів 1 і 2. Для цих двох рівнів формула (16.4) незастосовна, тому виписуємо для них точні рівняння, нехтуючи іншими рівняннями, а також викидаючи нерезонансні доданки в наближення огиноючої, $|\delta| \ll \omega_{21}$ (див. строгий вивід у §11):

$$i\hbar\dot{c}_1 = \overline{F_{21}}e^{i\delta t}c_2, \quad i\hbar\dot{c}_2 = F_{21}e^{-i\delta t}c_1.$$

Якщо в початковий момент часу система перебувала знаходилася на першому рівні ($|c_1(0)| = 1$), то розв'язок матиме вигляд

$$c_2(t) = \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 + \delta^2}} e^{-i\delta t/2} \sin \frac{\sqrt{\Omega^2 + \delta^2} t}{2}, \quad (16.10)$$

де $\Omega = |2F_{21}/\hbar|$. Для початкової умови $|c_2(0)| = 1$ розв'язок для c_1 комплексно спряжений до (16.10). Таким чином, в резонансі шириною Ω система осцилює між станами з частотою порядку Ω (осциляції Рабі), причому на це ще накладаються мілкі квантові осциляції з частотою ω_{21} .

В практичних застосуваннях часто виникає ситуація, коли $1/\omega \ll t \lesssim 1/\Omega$, тобто час спостереження значно більший характерних часів квантової динаміки, але переходи все ще малоімовірні (осциляції Рабі ще не спостерігаються). Тоді імовірність переходу між рівнями з розрахунку на одиницю часу формально зводиться до золотого правила Фермі (16.11) [3]:

$$\frac{w_{21}}{t} = \frac{w_{12}}{t} = \frac{t^{-1}\Omega^2}{\Omega^2 + \delta^2} \sin^2 \frac{\sqrt{\Omega^2 + \delta^2} t}{2} \sim \frac{2\pi}{\hbar^2} |F_{21}|^2 \delta(\omega - \omega_{21}),$$

¹Нагадаємо формулу $\varepsilon = 1 + 4\pi n\alpha$.

16.5. Переходи в неперервному спектрі

Якщо кінцевий стан належить неперервному спектру, то частота переходу (імовірність з розрахунку на одиницю часу) обчислюється за золотим правилом Фермі [1, с. 188]:

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (16.11)$$

Розділ V

Багаточастинкові системи

§17. Багаточастинкові системи: загальна теорія

З принципу тотожності частинок випливає, що хвильова функція повинна бути або абсолютно симетричною, або абсолютно антисиметричною відносно перестановок координат частинок. Справді, при перестановці будь-якої пари координат хвильова функція може змінитися лише на фазовий множник. Повторна перестановка дає в результаті тотожне перетворення. Тобто фазовий множник дорівнює ± 1 . Оскільки описана процедура не повинна залежати від вибору тієї чи іншої пари частинок, а також від наявності чи відсутності інших частинок, то фазовий множник дорівнює або $+1$ для *всіх* парних перестановок, або -1 , що й доводить твердження.

В релятивістській квантовій теорії, виходячи з умови обмеженості енергії знизу, показується, що хвильова функція системи частинок з цілим спіном абсолютно симетрична, а з півцілим спіном – абсолютно антисиметрична.

Хвильова функція багаточастинкової системи є складною функцією багатьох змінних. Насправді, нам не потрібно знати повну хвильову функцію для відповіді на більшість фізичних питань, які виникають на практиці, оскільки практично всі оператори фізичних величин є комбінацією одно- і двочастинкових операторів. Тому для “практично повного” опису стаціонарного стану необхідно знати лише одно- і двочастинкову матрицю густини (це не оператор), а для аналізу переходів – її очевидне узагальнення – одно- і двочастинкова *матриці переходів* [7]:

$$\rho_{\Psi\Phi}^{1e}(\xi_1; \eta_1) = N \int \Psi(\xi_1, \zeta_2, \zeta_3, \dots, \zeta_N) \bar{\Phi}(\eta_1, \zeta_2, \zeta_3, \dots, \zeta_N) d\zeta_2 d\zeta_3 \dots d\zeta_N, \quad (17.1a)$$

$$\rho_{\Psi\Phi}^{2e}(\xi_1, \xi_2; \eta_1, \eta_2) = N(N-1) \int \Psi(\xi_1, \xi_2, \zeta_3, \dots, \zeta_N) \bar{\Phi}(\eta_1, \eta_2, \zeta_3, \dots, \zeta_N) d\zeta_3 \dots d\zeta_N. \quad (17.1b)$$

Діагональні елементи цих матриць позначатимемо скорочено як

$$\rho^{1e}(\xi) \equiv \rho^{1e}(\xi, \xi), \quad \rho^{2e}(\xi_1, \xi_2) \equiv \rho^{2e}(\xi_1, \xi_2; \xi_1, \xi_2).$$

Зокрема для системи з гамільтоніаном

$$H(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{k=1}^N H^{1e}(\xi_k) + \sum_{k<l} W(\xi_k, \xi_l) \quad (17.2)$$

матричні елементи гамільтоніану виражаються через матриці густини так:

$$\langle \Phi | H | \Psi \rangle = \int h^{1e}(\xi, \eta) \rho_{\Psi\Phi}^{1e}(\eta, \xi) d\eta d\xi + \frac{1}{2} \int W(\xi_1, \xi_2) \rho_{\Psi\Phi}^{2e}(\xi_1, \xi_2) d\xi_1 d\xi_2, \quad (17.3)$$

де h^{1e} – інтегральне ядро оператора H^{1e} , визначене як

$$(H^{1e}\varphi)(\xi) = \int h^{1e}(\xi, \eta)\varphi(\eta) d\eta.$$

Тут необхідно зробити наступне зауваження: окремо взятий одночастинковий оператор H^{1e} з (17.2) не є оператором багаточастинкової системи, таким є сума $\sum_{k=1}^N H^{1e}(\xi_k)$. Аналогічне твердження стосується потенціалу W міжчастинкової взаємодії. Інший приклад: дипольний момент переходу

$$\langle \Phi | e \sum_{k=1}^N \hat{\xi}_k | \Psi \rangle = e \int \xi \rho_{\Psi\Phi}^{1e}(\xi) d\xi.$$

В деяких випадках може знадобитися повна двочастинкова матриця:

$$\langle \Phi | \sum_{k<l} A(\xi_k) B(\xi_l) | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \int a(\xi_1, \eta_1) b(\xi_2, \eta_2) \rho_{\Psi\Phi}^{2e}(\eta_1, \eta_2; \xi_1, \xi_2) d\eta_1 d\eta_2 d\xi_1 d\xi_2,$$

де a і b – інтегральні ядра операторів A і B .

§18. Система електронів

18.1. Детермінант Слейтера

Багаточастинкова хвильова функція є складною функцією багатьох змінних і чи не єдиним практичним способом опису такої функції є розклад її в ряд по добутках одночастинкових функцій. Окремо взятий добуток не задовольняє переставним співвідношенням для електронів, оскільки для частинок з півцілим спіном хвильова функція повинна бути антисиметричною відносно перестановки їх координат. У базисі одноелектронних хвильових функцій цього можна досягнути використовуючи детермінант Слейтера (Slater):

$$|\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\rangle(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_1(\xi_2) & \dots & \psi_1(\xi_N) \\ \psi_2(\xi_1) & \psi_2(\xi_2) & \dots & \psi_2(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\xi_1) & \psi_N(\xi_2) & \dots & \psi_N(\xi_N) \end{vmatrix}, \quad (18.1)$$

тут $\xi_k = (x_k, \sigma_k)$ – просторові і спінові координати k -го електрона, ψ_i – одноелектронні хвильові функції. Функція (18.1) відмінна від того ж нуля тоді і тільки тоді, коли функції ψ_i лінійно незалежні – надалі завжди вважатимемо, що ця умова виконана. При лінійному перетворенні одноелектронних функцій детермінант Слейтера просто домножується на детермінант матриці лінійного перетворення. Звідси випливає, що з точністю до сталої детермінант залежить тільки від N -вимірного підпростору $\text{Span}\{\psi_1, \dots, \psi_N\}$, тобто за одноелектронні функції можна вибрати будь-які N лінійно незалежних функцій з цього підпростору. Зокрема, їх завжди можна вибрати ортонормованими.

Інтеграли перекриття функцій (18.1) обчислюються за формулою

$$\langle \varphi_1, \dots, \varphi_N | \psi_1, \dots, \psi_N \rangle = \begin{vmatrix} \langle \varphi_1 | \psi_1 \rangle & \langle \varphi_1 | \psi_2 \rangle & \dots & \langle \varphi_1 | \psi_N \rangle \\ \langle \varphi_2 | \psi_1 \rangle & \langle \varphi_2 | \psi_2 \rangle & \dots & \langle \varphi_2 | \psi_N \rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle \varphi_N | \psi_1 \rangle & \langle \varphi_N | \psi_2 \rangle & \dots & \langle \varphi_N | \psi_N \rangle \end{vmatrix} \equiv \det O(\varphi_1, \dots, \varphi_N; \psi_1, \dots, \psi_N), \quad (18.2)$$

тут O – матриця перекриття. Матричні елементи одно- і двочастинкових операторів обчислюються за допомогою таких формул:

$$\langle \Phi | A(\xi_1) | \Psi \rangle = \frac{\det O}{N} \text{tr} A O^{-1}, \quad (18.3a)$$

$$\langle \Phi | A(\xi_1) B(\xi_2) | \Psi \rangle = \frac{\det O}{N(N-1)} (\text{tr} A O^{-1} \text{tr} B O^{-1} - \text{tr} A O^{-1} B O^{-1}), \quad (18.3b)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi | W(\xi_1, \xi_2) | \Psi \rangle &= \frac{\det O}{N(N-1)} \sum_{i,j}^{\Phi} \sum_{k,l}^{\Psi} (W_{ikjl} - W_{iljk}) (O^{-1})_{ki} (O^{-1})_{lj}, \\ &\equiv \frac{\det O}{N(N-1)} \sum_{i,j}^{\Phi} \sum_{k,l}^{\Psi} W_{ikjl} \begin{vmatrix} (O^{-1})_{ki} & (O^{-1})_{kj} \\ (O^{-1})_{li} & (O^{-1})_{lj} \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (18.3b)$$

тут і надалі позначення виду $i \in \Psi$ слід розуміти як індекс одноелектронної функції з детермінанта Слейтера,

$$A_{ik} = \int \bar{\varphi}_i(\xi)(A\psi_k)(\xi) d\xi, \quad W_{ikjl} = \int \bar{\varphi}_i(\xi)\psi_k(\xi)W(\xi, \eta)\bar{\varphi}_j(\eta)\psi_l(\eta) d\xi d\eta \equiv W_{jlik}. \quad (18.4)$$

Зверніть увагу на загальноприйнятий порядок індексів для двоелектронних інтегралів, так що $W_{ikjl} \equiv (W_{ik})_{jl}$, а у випадку $\varphi = \psi$ інтеграл W_{iijj} відповідає класичній взаємодії електронних густин $|\psi_i|^2$ і $|\psi_j|^2$. Слід зауважити, що для виродженої матриці O обернена матриця невизначена, в цьому випадку потрібно або використовувати граничний перехід, або користуватися мінорами:

$$(-1)^{i+k} \det O^{(i,k)} = (O^{-1})_{ki} \det O, \quad \text{sgn}(i-j) \text{sgn}(k-l) (-1)^{i+j+k+l} \det O^{(ij,kl)} = \begin{vmatrix} (O^{-1})_{ki} & (O^{-1})_{kj} \\ (O^{-1})_{li} & (O^{-1})_{lj} \end{vmatrix} \det O, \quad (18.5)$$

де матриці виду $O^{(i_1 i_2 \dots k_1 k_2 \dots)}$ утворені з матриці O викресленням i_1 -го, i_2 -го і т.д. рядків і k_1 -го, k_2 -го і т.д. стовпчиків в нумерації одноелектронних хвильових функцій. Одночастинкова матриця переходів (17.1) обчислюється за формулою

$$\rho_{\Psi\Phi}^{1e}(\xi; \eta) = \det O \sum_i^{\Psi} \sum_k^{\Phi} \psi_i(\xi) (O^{-1})_{ik} \bar{\varphi}_k(\eta), \quad (18.6)$$

через неї ж виражається і двочастинкова матриця:

$$\rho_{\Psi\Phi}^{2e}(\xi_1, \xi_2; \eta_1, \eta_2) = \frac{1}{\det O} \begin{vmatrix} \rho^{1e}(\xi_1; \eta_1) & \rho^{1e}(\xi_2; \eta_1) \\ \rho^{1e}(\xi_1; \eta_2) & \rho^{1e}(\xi_2; \eta_2) \end{vmatrix} \equiv \det O \sum_{i,j}^{\Psi} \sum_{k,l}^{\Phi} \psi_i(\xi_1)\psi_j(\xi_2) \begin{vmatrix} (O^{-1})_{ik} & (O^{-1})_{jk} \\ (O^{-1})_{il} & (O^{-1})_{jl} \end{vmatrix} \bar{\varphi}_k(\eta_1)\bar{\varphi}_l(\eta_2). \quad (18.7)$$

18.2. Простір Фока

Якщо функції $\{\psi_i, i \in \mathbb{A}\}$ складають повний базис у просторі одноелектронних хвильових функцій (зазвичай $\mathbb{A} = \mathbb{N}$), то множина функцій

$$\mathcal{C}_N(\mathbb{A}) = \{ |\psi_{i_1}, \dots, \psi_{i_N}\rangle \equiv |i_1, \dots, i_N\rangle \equiv |I\rangle, \quad i_1 < i_2 < \dots < i_N, \quad i_1 \in \mathbb{A}, \dots, i_N \in \mathbb{A} \} \quad (18.8)$$

складає повний базис у просторі N -електронних (антисиметричних) хвильових функцій. Зверніть увагу на позначення: у випадку, коли одноелектронний базис відомий з контексту, вживаємо індекси замість функцій. Для однозначності вважатимемо, що індекси строго впорядковані за зростанням (кожна перестановка суміжних індексів змінює знак на протилежний). Базисні функції можна також записувати в числах заповнення:

$$|n_1, n_2, \dots\rangle,$$

тут n_1 – число електронів (0 або 1) з одноелектронною функцією ψ_1 і т.д. Формули розкладу очевидні:

$$\Psi = \sum_I^{\mathcal{C}_N(\mathbb{A})} C_I |I\rangle, \quad (18.9a)$$

коефіцієнти визначаються із системи

$$\sum_J^{\mathcal{C}_N(\mathbb{A})} \langle I|J\rangle C_J = N! \int \bar{\psi}_{i_1}(\xi_1) \dots \bar{\psi}_{i_N}(\xi_N) \Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) d\xi_1 \dots d\xi_N, \quad (18.9b)$$

де

$$\langle I|J\rangle \equiv \det O(\psi_{i_1}, \dots, \psi_{i_N}; \psi_{j_1}, \dots, \psi_{j_N}). \quad (18.10)$$

При лінійній заміні базису одноелектронних функцій багатоелектронні функції змінюються так (формула Cauchy–Binet):

$$\psi_i = \sum_{j \in \mathbb{A}} T_{ij} \varphi_j \quad \implies \quad |I\rangle_{\psi} = \sum_{J: |J|=|I|} \det T_{IJ} |J\rangle_{\varphi}. \quad (18.11)$$

Пряма сума просторів з нулем, одною, двома і т.д. частинками

$$\mathcal{C}(\mathbb{A}) = \bigoplus_{N=0}^{|\mathbb{A}|} \mathcal{C}_N(\mathbb{A}) \quad (18.12)$$

називається *простором Фока*. Оператор A , заданий у координатному представленні, у просторі $\mathcal{C}(\mathbb{A})$ позначатимемо \mathbf{A} , так що формула (17.2) виглядатиме так:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{1e} + \mathbf{W}, \quad (18.13)$$

де число електронів неявно фіксоване.

У просторі Фока введемо оператори

$$c_i |I\rangle = P(i, I) |I \setminus i\rangle, \quad (18.14)$$

де

$$P(i, I) = \begin{cases} 1, & i \text{ займає непарну позицію в } I, \\ -1, & i \text{ займає парну позицію в } I, \\ 0, & i \notin I. \end{cases} \quad (18.15)$$

Неважко бачити, що ці оператори антикомутують:

$$\{c_i, c_j\} = 0. \quad (18.16)$$

Будь-який оператор можна подати у вигляді лінійної комбінації добутків c_i та спряжених операторів c_i^+ . Зокрема, одно- і двочастинковий оператори запишуться так:

$$\mathbf{A} = \sum_{i,k}^{\mathbb{A}} c_i^+ A_{ik} c_k, \quad \mathbf{W} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l}^{\mathbb{A}} c_i^+ c_j^+ W_{ikjl} c_l c_k. \quad (18.17)$$

Це впливає з порівняння формул (18.3) з тотожностями

$$\langle I | c_i^+ c_k | J \rangle = P(i, I) P(k, J) \det O^{(i,k)} \equiv (O^{-1})_{ki} \det O, \quad (18.18a)$$

$$\langle I | c_i^+ c_j^+ c_l c_k | J \rangle = P(i, I) P(j, I \setminus i) P(l, J \setminus k) P(k, J) \det O^{(ij,kl)} \equiv \begin{vmatrix} (O^{-1})_{ki} & (O^{-1})_{kj} \\ (O^{-1})_{li} & (O^{-1})_{lj} \end{vmatrix} \det O, \quad (18.18b)$$

де $O \equiv O(\psi_{i_1}, \dots, \psi_{i_N}; \psi_{j_1}, \dots, \psi_{j_N})$. Зверніть увагу, що індекси матриці O у цій формулі відповідають індексам з множин I та J , а не матричним індексам. Крім того, скрізь вважається, що $|I| = |J|$ (інакше вирази нульові). Це означає, що число частинок зберігається, і у просторі Фока ми не виходимо за межі $\mathcal{C}_N(\mathbb{A})$. Формула (18.13) тепер матиме вигляд

$$\mathbf{H} = \sum_{i,k}^{\mathbb{A}} c_i^+ H_{ik}^{1e} c_k + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l}^{\mathbb{A}} c_i^+ c_j^+ W_{ikjl} c_l c_k. \quad (18.19)$$

Одно- і двочастинкову матриці переходів (17.1) можна представити у вигляді:

$$\rho_{\Psi\Phi}^{1e}(\xi; \eta) = \sum_{i,k}^{\mathbb{A}} \psi_i(\xi) (\rho_{\Psi\Phi}^{1e})_{ik} \bar{\varphi}_k(\eta), \quad \rho_{\Psi\Phi}^{2e}(\xi_1, \xi_2; \eta_1, \eta_2) = \sum_{i,j,k,l}^{\mathbb{A}} \psi_i(\xi_1) \psi_j(\xi_2) (\rho_{\Psi\Phi}^{2e})_{ikjl} \bar{\varphi}_k(\eta_1) \bar{\varphi}_l(\eta_2), \quad (18.20)$$

де

$$(\rho_{\Psi\Phi}^{1e})_{ki} = \langle \Phi | c_i^+ c_k | \Psi \rangle, \quad (\rho_{\Psi\Phi}^{2e})_{kilj} = \langle \Phi | c_i^+ c_j^+ c_l c_k | \Psi \rangle \quad (18.21)$$

(зверніть увагу на порядок індексів). Слід зауважити, що для неортогонального базису

$$(\rho_{\Psi\Phi}^{1e})_{ik} \neq \int \bar{\psi}_i(\xi) \rho_{\Psi\Phi}^{1e}(\xi; \eta) \psi_k(\eta) d\xi d\eta, \quad A(\xi, \eta) \neq \sum_{i,k}^{\mathbb{A}} \psi_i(\xi) A_{ik} \bar{\varphi}_k(\eta). \quad (18.22)$$

Формула (17.3) при цьому видозміниться так:

$$E = \sum_{i,k}^{\mathbb{A}} H_{ik}^{1e} \rho_{ki}^{1e} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l}^{\mathbb{A}} W_{ikjl} \rho_{kilj}^{2e}. \quad (18.23)$$

18.3. Оператори народження і знищення

У цьому параграфі розглянемо випадок ортогонального одночастинкового базису. Ключовим спрощенням є той факт, що нерівності (18.22) стають тотожностями, а

$$c_i^+ |I\rangle = P(i, I \cup i) |I \cup i\rangle. \quad (18.24)$$

В цьому випадку оператор c_i^+ можна назвати оператором народження квазічастинки у стані i [1, 6]. Оператор c_i буде, очевидно, оператором знищення цієї квазічастинки. Нескладно бачити, що оператори народження і знищення задовольняють такі співвідношення:

$$\{c_i, c_j\} = 0, \quad \{c_i^+, c_j^+\} = 0, \quad \{c_i^+, c_j\} = \delta_{ij}. \quad (18.25)$$

Функції з базису (18.8) можна записати у вигляді впорядкованого добутку

$$|I\rangle = \prod_{i \in I} c_i^+ | \rangle.$$

Оператор

$$n_i = c_i^+ c_i \quad (18.26)$$

буде оператором числа квазічастинок у стані i , оскільки

$$n_i |I\rangle = \mathcal{I} \{i \in I\} |I\rangle. \quad (18.27)$$

Через цей оператор виражаються діагональні елементи матриць густини/переходів:

$$(\rho_{\Psi\Phi}^{1e})_{ii} \equiv \langle \Psi | n_i | \Phi \rangle, \quad (\rho_{\Psi\Phi}^{2e})_{iijj} \equiv \langle \Psi | n_i n_j | \Phi \rangle - \delta_{ij} \langle \Psi | n_i | \Phi \rangle.$$

Якщо Ψ задана розкладом (18.9), то

$$(\rho_{\Psi}^{1e})_{ii} = \sum_I^{c_N(\mathbb{A})} \mathcal{I} \{i \in I\} |C_I|^2.$$

Формули (18.18) і (18.3) для багатоелектронних матричних елементів спрощуються. Можливі чотири випадки. Якщо $I = J$, ненульовими матричними елементами будуть

$$\begin{aligned} \langle I | I \rangle = 1, \quad \langle I | c_i^+ c_i | I \rangle = 1, \quad i \in I, \quad \langle I | c_i^+ c_j^+ c_j c_i | I \rangle = 1 = -\langle I | c_i^+ c_j^+ c_i c_j | I \rangle, \quad i, j \in I, \\ \implies \langle I | \mathbf{A} | I \rangle = \sum_i^I A_{ii}, \quad \langle I | \mathbf{W} | I \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^I (W_{iijj} - W_{ijji}). \end{aligned} \quad (18.28a)$$

Якщо I і J відрізняються лише одним індексом $i \neq k$,

$$\begin{aligned} \langle I | c_i^+ c_k | J \rangle = (-1)^m, \quad \langle I | c_i^+ c_j^+ c_j c_k | J \rangle = (-1)^m = -\langle I | c_i^+ c_j^+ c_k c_j | J \rangle, \quad j \in I \setminus i, \\ \implies \langle I | \mathbf{A} | J \rangle = (-1)^m A_{ik}, \quad \langle I | \mathbf{W} | J \rangle = (-1)^m \sum_j^{I \setminus i} (W_{ikjj} - W_{ijjk}), \end{aligned} \quad (18.28б)$$

де m – число індексів з множини $I \cap J$ між i та k . Якщо I і J відрізняються парою індексів $\{i < j\} = I \setminus J$ і $\{k < l\} = J \setminus I$,

$$\langle I | c_i^+ c_j^+ c_l c_k | J \rangle = (-1)^m = -\langle I | c_i^+ c_j^+ c_k c_l | J \rangle \implies \langle I | \mathbf{W} | J \rangle = (-1)^m (W_{ikjl} - W_{iljk}), \quad (18.28в)$$

де m – сума чисел індексів з множини $I \cap J$ між i та j і k та l . У решті випадків матричні елементи нульові.

18.4. Спін-орбіталі

Практичний інтерес становить випадок незалежного від спіну гамільтоніану. В цьому випадку повний спін системи зберігається, тобто оператори S^2 і S_z є інтегралами руху. Спіни окремих частинок не зберігаються, тому повна хвильова функція взагалі кажучи не розпадається в добуток координатної і спінової частин. Більш того, детермінант Слейтера побудований на функціях $\psi(x)\chi(\sigma)$, де χ – власна функція операторів S^2 і S_z одного електрона (10.1), не є взагалі кажучи власною функцією оператора повного спіну S^2 . Справді, дія оператора S^2 на такий детермінант дається виразом

$$S^2 = S_z^2 + \frac{1}{2}N_{\text{unpair}} + \sum_{i \in \uparrow} \sum_{j \in \downarrow} \text{flip}_i \text{flip}_j, \quad (18.29)$$

де N_{unpair} – число неспарованих електронів (спаровані електрони мають протилежний спін і однакову просторову частину), а оператор “flip” перевертає спін (але не змінює порядок функцій у детермінанті, тому слід уважно стежити за знаком). Цей вираз пропорційний одиничному оператору тоді і тільки тоді, коли всі електрони з однією з двох проєкцій спіну спаровані. Насамкінець зауважимо, що умова антисиметричності повної хвильової функції накладає певні обмеження на симетрію її координатної частини, тому рівні енергії залежать від повного спіну.

В одноелектронному базисі зі спіновою частиною (10.1) матричні елементи (18.3) діагональні по спіну в тому розумінні, що

$$A_{ik}^{\sigma\tau} = \delta_{\sigma\tau} \langle \varphi_i^\sigma | A | \psi_k^\sigma \rangle \equiv \delta_{\sigma\tau} A_{ik}^\sigma, \quad W_{ikjl}^{\sigma\nu\tau\phi} = \delta_{\sigma\nu} \delta_{\tau\phi} \langle \varphi_i^\sigma(x) \varphi_j^\tau(y) | W | \psi_k^\sigma(x) \psi_l^\tau(y) \rangle \equiv \delta_{\sigma\nu} \delta_{\tau\phi} W_{ikjl}^{\sigma\tau}, \quad (18.30a)$$

тут ψ^σ – просторова частина одноелектронної хвильової функції зі спіном σ . Тоді

$$\det O = \prod_{\sigma} \det O_{\sigma}, \quad \text{tr} AO^{-1} = \sum_{\sigma} \text{tr} A^{\sigma} O_{\sigma}^{-1}, \quad (18.30б)$$

де $O_{\sigma} \equiv O(\varphi_1^{\sigma}, \dots, \varphi_{N_{\sigma}}^{\sigma}; \psi_1^{\sigma}, \dots, \psi_{N_{\sigma}}^{\sigma})$, а чотирикратна сума в (18.3в) зведеться до вигляду

$$\sum_{\sigma, \tau} \sum_i^{\Phi^{\sigma}} \sum_j^{\Phi^{\tau}} \sum_k^{\Psi^{\sigma}} \sum_l^{\Psi^{\tau}} (W_{ikjl}^{\sigma\tau} - \delta_{\sigma\tau} W_{iljk}^{\sigma\sigma}) (O_{\sigma}^{-1})_{ki} (O_{\tau}^{-1})_{lj}. \quad (18.30в)$$

У формулах (18.30) неявно вважається, що Ψ і Φ мають однакове значення $N \equiv N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ і $S_z \equiv (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})/2$ (інакше всі вирази нульові), при цьому всі матриці в (18.30) квадратні.

Позначення (18.8) дещо ускладняться:

$$\Psi \equiv \left| \begin{array}{c} i'_1 \ i'_2 \ \dots \\ i''_1 \ i''_2 \ \dots \end{array} \right\rangle \equiv |I^{\uparrow}, I^{\downarrow}\rangle, \quad (18.31)$$

де верхні індекси відповідають спіну \uparrow , причому у детермінанті Слейтера порядок функцій такий:

$$\{\psi_{i'_1} \chi_{\uparrow}, \psi_{i'_2} \chi_{\uparrow}, \dots, \psi_{i''_1} \chi_{\downarrow}, \psi_{i''_2} \chi_{\downarrow}, \dots\}.$$

Зверніть увагу, що знак оператора “flip” в (18.29) для так впорядкованого детермінанту дорівнює $(-1)^m$, де m – число позицій, на які потрібно зсунути перевернуту одноелектронну хвильову функцію. Формула (18.11) видозміниться так:

$$|I^{\uparrow}, I^{\downarrow}\rangle_{\psi} = \sum_{J: |J^{\uparrow}|=|I^{\uparrow}|, |J^{\downarrow}|=|I^{\downarrow}|} \det T_{I^{\uparrow} J^{\uparrow}} \det T_{I^{\downarrow} J^{\downarrow}} |J^{\uparrow}, J^{\downarrow}\rangle_{\varphi}. \quad (18.32)$$

Оператори (18.14) діють так:

$$c_{i\uparrow} |I^{\uparrow}, I^{\downarrow}\rangle = P(i, I^{\uparrow}) |(I^{\uparrow} \setminus i), I^{\downarrow}\rangle, \quad c_{i\downarrow} |I^{\uparrow}, I^{\downarrow}\rangle = (-1)^{|I^{\uparrow}|} P(i, I^{\downarrow}) |I^{\uparrow}, (I^{\downarrow} \setminus i)\rangle. \quad (18.33)$$

Базові матричні елементи (18.18) ускладняться:

$$\langle I^{\uparrow}, I^{\downarrow} | J^{\uparrow}, J^{\downarrow} \rangle = \langle I^{\uparrow} | J^{\uparrow} \rangle \langle I^{\downarrow} | J^{\downarrow} \rangle \equiv \det O_{\uparrow} \det O_{\downarrow} \equiv \det O, \quad (18.34a)$$

$$\langle I^{\uparrow}, I^{\downarrow} | c_{i\sigma}^+ c_{k\tau} | J^{\uparrow}, J^{\downarrow} \rangle = \delta_{\sigma\tau} (O_{\sigma}^{-1})_{ki} \det O, \quad (18.34б)$$

$$\langle I^{\uparrow}, I^{\downarrow} | c_{i\sigma}^+ c_{j\tau}^+ c_{l\phi} c_{kv} | J^{\uparrow}, J^{\downarrow} \rangle = \left| \begin{array}{cc} \delta_{\sigma\nu} (O_{\sigma}^{-1})_{ki} & \delta_{\tau\nu} (O_{\tau}^{-1})_{kj} \\ \delta_{\sigma\phi} (O_{\sigma}^{-1})_{li} & \delta_{\tau\phi} (O_{\tau}^{-1})_{lj} \end{array} \right| \det O. \quad (18.34в)$$

Формула (18.19) видозміниться так:

$$H = \sum_{i,k}^{\mathbb{A}} \sum_{\sigma}^{\uparrow\downarrow} c_{i\sigma}^+ H_{ik}^{1e} c_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l}^{\mathbb{A}} \sum_{\sigma\tau}^{\uparrow\downarrow} c_{i\sigma}^+ c_{j\tau}^+ W_{ikjl} c_{l\tau} c_{k\sigma}, \quad (18.35)$$

причому спінові індекси у матричних елементів H^{1e} і W відсутні, якщо координатні частини базисних функцій (18.8) однакові для обох проекцій спіну.

Розглянемо приклад двоелектронної системи. В цьому випадку можливі два значення повного спіну. При $S = 0$

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = X(x_1, x_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) - \chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2)],$$

причому координатна частина $X(x_1, x_2)$ повинна бути симетричною. При $S = 1$ маємо три спінові функції з різними значеннями проекції повного спіну:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = X(x_1, x_2) \begin{cases} \chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2), & S_z = +1, \\ \chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2), & S_z = -1, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) + \chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2)], & S_z = 0, \end{cases}$$

всі з однаковою просторовою частиною, яка повинна бути антисиметричною. Зверніть увагу, що останню хвильову функцію ($S = 1, S_z = 0$) неможливо подати у вигляді детермінанту Слейтера, навіть для не взаємодіючих електронів.

18.5. Метод Хартрі–Фока

Для взаємодіючої системи використовується в основному варіаційний метод в комбінації з теорією збурення або методом функціонала густини. Пробну багаточастинкову функцію природно взяти у вигляді лінійної комбінації детермінантів Слейтера. В найпростішому варіанті, так званому методі Хартрі–Фока, який і розглянемо, обмежуються одним детермінантом. Розглянемо лише парну взаємодію так, що

$$H = \sum_{k=1}^N H^{1e}(\xi_k) + \sum_{k<l} W(\xi_k, \xi_l), \quad H^{1e}(\xi) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\xi). \quad (18.36)$$

За формулами (18.3) з $O = 1$ (це наша свобода вибору) функціонал енергії зведеться до вигляду

$$E[\Psi] \equiv \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | H^{1e} | \psi_i \rangle + E^{\text{int}}, \quad (18.37)$$

де

$$E^{\text{int}} = \sum_{i<j} [\langle \psi_i(\xi)\psi_j(\eta) | W(\xi, \eta) | \psi_i(\xi)\psi_j(\eta) \rangle - \langle \psi_i(\xi)\psi_j(\eta) | W(\xi, \eta) | \psi_j(\xi)\psi_i(\eta) \rangle], \quad (18.38)$$

– енергія взаємодії між електронами, яка складається з двох доданків: прямої взаємодії і обмінної. В термінах оператора густини,

$$\rho(\xi, \eta) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\xi)\bar{\psi}_i(\eta), \quad \rho(\xi, \xi) \equiv \rho(\xi) = \sum_i |\psi_i(\xi)|^2,$$

енергію взаємодії можна розписати так:

$$E^{\text{int}} = \frac{1}{2} \iint W(\xi, \eta) [\rho(\xi)\rho(\eta) - |\rho(\xi, \eta)|^2] d\xi d\eta \equiv \frac{1}{2} \int J(\xi)\rho(\xi) d\xi - \frac{1}{2} \iint K(\xi, \eta)\rho(\eta, \xi) d\xi d\eta, \quad (18.39)$$

де

$$J(\xi) = \int W(\xi, \eta)\rho(\eta) d\eta, \quad K(\xi, \eta) = W(\xi, \eta)\rho(\xi, \eta).$$

Варіюючи $E[\Psi]$ по всіх ψ_i при умові збереження ортонормованості останніх одержимо

$$\sum_{i=1}^N \langle \delta\psi_i | H^{\text{HF}} \psi_i \rangle = 0 \quad \forall \delta\psi : \langle \delta\psi_i | \psi_j \rangle + \langle \psi_i | \delta\psi_j \rangle = 0, \quad i, j = \overline{1, N}, \quad (18.40)$$

де H^{HF} – оператор Хартрі–Фока, визначений наступним чином:

$$(H^{\text{HF}}\psi)(\xi) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\xi) + J(\xi) \right] \psi(\xi) - \int K(\xi, \eta)\psi(\eta) d\eta. \quad (18.41)$$

Розв'язком (18.40) є будь-яка ортонормована система функцій у просторі інваріантному відносно дії оператора Хартрі–Фока (який у свою чергу залежить від Ψ) – природньо вибрати власні функції останнього, в результаті чого ми приходимо до рівнянь Хартрі–Фока:

$$H^{\text{HF}}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i, \quad i = \overline{1, N}. \quad (18.42)$$

Зауважимо, що в (18.42) $J(\xi)$ і $K(\xi, \eta)$ можна одночасно замінити прозорішими для фізичної інтерпретації величинами

$$J^i(\xi) = \int W(\xi, \eta) \left[\rho(\eta) - |\psi_i(\eta)|^2 \right] d\eta \quad \text{і} \quad K^i(\xi, \eta) = W(\xi, \eta) \left[\rho(\xi, \eta) - \psi_i(\xi)\bar{\psi}_i(\eta) \right],$$

які мають смисл, відповідно, потенціалу прямої і густини обмінної енергій i -го “Слейтерівського електрона” (тобто i -ї одноелектронної хвильової функції) у полі інших “електронів”. Видно, що на відміну від прямої взаємодії обмінна взаємодія нелокальна. Рівняння (18.42) при фіксованих J і K є лінійною інтегро-диференціальною спектральною задачею відносно ψ_i , що є основою для практичного розв'язання нелінійної системи (18.42) методом ітерацій. Зокрема для основного стану алгоритм такий: вибираємо початкове наближення для хвильових функцій орбіталей, обчислюємо на них J і K , розв'язуємо одержану таким чином лінійну спектральну задачу, серед власних функцій якої вибираємо N найменших по енергії – вони і є хвильовими функціями наступного наближення. Для пошуку найнижчого збудженого стану одну з N найменших по енергії орбіталей залишаємо незаповненою на кожному кроці ітерації. Для вищих збуджених станів діємо аналогічно, але крім одноелектронних збуджень треба враховувати можливість багатоелектронних збуджень.

Повну енергію можна обчислювати як за формулою (18.37), так і за альтернативною формулою

$$E[\Psi] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | H^{\text{HF}} | \psi_i \rangle - E^{\text{int}}, \quad (18.43)$$

яка справедлива для будь-якої Ψ , а для розв'язку рівнянь Хартрі–Фока спрощується до вигляду

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - E^{\text{int}}.$$

Насамкінець згадаємо теорему Купмана, яка стверджує, що ε_i співпадає з енергією іонізації електрона з i -ї орбіталі, якщо після іонізації орбіталі залишаються незмінними. Аналогічне твердження можна зробити і для енергії спорідненості електрона.

18.6. Метод Хартрі–Фока у випадку незалежного від спіну гамільтоніану

Нехай гамільтоніан не залежить від спіну:

$$H = \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_k + V(x_k) \right) + \sum_{k < k'} W(x_k, x_{k'}).$$

В цьому випадку просторові і спінові змінні відокремлюються так, що одноелектронні хвильові функції матимуть вигляд $\psi(x)\chi(\sigma)$ (ми залишили для координатної частини символ повної хвильової функції). Для спінової частини виберемо базис (10.1), відклавши на деякий час вирішення проблеми повного спіну.

Позначимо через n' і n'' числа електронів, що мають спін \uparrow і \downarrow відповідно; нескладно бачити, що $n' = N/2 + S_z$ і $n'' = N/2 - S_z$. Одноелектронний базис має вигляд

$$\{\psi'_1\chi_\uparrow, \psi'_2\chi_\uparrow, \dots, \psi'_{n'}\chi_\uparrow, \psi''_1\chi_\downarrow, \psi''_2\chi_\downarrow, \dots, \psi''_{n''}\chi_\downarrow\},$$

де штрихами розрізняються стани з різними проекціями спіну. Використовуючи позначення $\xi = (x, \sigma)$, $\eta = (y, \tau)$ і формули (18.3) з урахуванням (18.30), одержимо

$$\begin{aligned} \rho(\xi, \eta) &= \delta_{\sigma\tau} [\rho'(x, y)\chi_\uparrow(\sigma) + \rho''(x, y)\chi_\downarrow(\sigma)], & \rho(\xi) &= \rho'(x)\chi_\uparrow(\sigma) + \rho''(x)\chi_\downarrow(\sigma), \\ J(\xi) &= J'(x) + J''(x) \equiv J(x), & K(\xi, \eta) &= \delta_{\sigma\tau} [K'(x, y)\chi_\uparrow(\sigma) + K''(x, y)\chi_\downarrow(\sigma)], \end{aligned}$$

де

$$\rho'(x, y) = \sum_{i=1}^{n'} \psi'_i(x)\overline{\psi'_i(y)}, \quad J'(x) = \int W(x, y)\rho'(y) dy, \quad K'(x, y) = W(x, y)\rho'(x, y)$$

і аналогічно для подвійно штрихованих величин. Оператор Хартрі–Фока залежатиме від спіну

$$(H^\sigma\psi)(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x) + J'(x) + J''(x) \right] \psi(x) - \int K^\sigma(x, y)\psi(y) dy, \quad (18.44)$$

де σ – штрих чи два штрихи. Бачимо, що в той час як енергія прямої взаємодії не залежить від спіну, енергія обмінної взаємодії залежить таким чином, що взаємодіють лише електрони з однакою проекцією спіна. Це видно і в повній енергії взаємодії

$$E^{\text{int}} = \frac{1}{2} \iint W(x, y) [\rho'(x) + \rho''(x)] [\rho'(y) + \rho''(y)] dx dy - \frac{1}{2} \iint W(x, y) [|\rho'(x, y)|^2 + |\rho''(x, y)|^2] dx dy.$$

Описаний метод називається Unrestricted Hartree–Fock (UHF). Його головним недоліком є те, що результуюча хвильова функція взагалі кажучи не є власною функцією оператора квадрату повного спіну, середнє значення якого на детермінанті Слейтера для $S_z > 0$ ($n' > n''$) обчислюється за формулою

$$\langle \Psi | S^2 | \Psi \rangle = S_z(S_z + 1) + n'' - \sum_{i=1}^{n'} \sum_{j=1}^{n''} |\langle \psi'_i | \psi''_j \rangle|^2 \equiv S_z^2 + \frac{1}{2} \iint |\rho'(x, y) - \rho''(x, y)|^2 dx dy.$$

Щоб зменшити “спінове забруднення” (spin contamination), залишаючи при цьому повну хвильову функцію у вигляді детермінанту Слейтера, можна мінімізувати функціонал енергії з доданком

$$\frac{\lambda}{2} \iint |\rho'(x, y) - \rho''(x, y)|^2 dx dy$$

і на знайденій хвильовій функції обчислювати повну енергію (Spin-constrained UHF or SUHF [8]). В границі $\lambda \rightarrow \infty$ одержимо однакові орбіталі для спарованих електронів, цей результат можна одержати безпосередньо в методах, які розглянемо далі.

18.7. Метод Хартрі–Фока для спарованих електронів

В основному стані системи, що складається з парної кількості електронів, останні зазвичай спаровуються на молекулярних орбіталях. Нехай маємо n таких орбіталей, тобто $N = 2n$. В основному стані молекулярна орбіталь має вигляд

$$\Psi_i^{\text{MO}}(\xi, \eta) = \psi_i(x)\psi_i(y) \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_\uparrow(\sigma)\chi_\downarrow(\tau) - \chi_\downarrow(\sigma)\chi_\uparrow(\tau)].$$

Хвильова функція всієї системи, яка є детермінантом Слейтера на функціях $\{\psi_1\chi_\uparrow, \dots, \psi_n\chi_\uparrow, \psi_1\chi_\downarrow, \dots, \psi_n\chi_\downarrow\}$, є антисиметричною комбінацією молекулярних орбіталей:

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_{2n}) = \sqrt{\frac{2^n}{(2n)!}} \sum_{(k_1 \dots k_{2n}) = P(1 \dots 2n)} (-1)^p \Psi_1^{\text{MO}}(\xi_{k_1}, \xi_{k_2}) \dots \Psi_n^{\text{MO}}(\xi_{k_{2n-1}}, \xi_{k_{2n}}).$$

Враховуючи, що¹

$$\rho'(x, y) = \rho''(x, y) \equiv \rho(x, y) = \sum_{i=1}^n \psi_i(x) \bar{\psi}_i(y),$$

система рівнянь Хартрі–Фока набуде вигляду

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x) + 2J(x) \right] \psi_i(x) - \int K(x, y) \psi_i(y) dy = \varepsilon_i \psi_i(x), \quad i = \overline{1, n}, \quad (18.45)$$

де

$$J(x) = \int W(x, y) \rho(y) dy, \quad K(x, y) = W(x, y) \rho(x, y).$$

Як бачимо, вона має такий же вигляд як і (18.42) в термінах молекулярних орбіталей, але обмінні ефекти вдвічі менші. Вираз для енергії взаємодії такий:

$$E^{\text{int}} = 2 \int J(x) \rho(x) dx - \iint K(x, y) \rho(y, x) dx dy.$$

Описаний метод називається Restricted Hartree–Fock (RHF). Його головним недоліком є неможливість врахування просторового розділення спіну, в результаті для моделі Хабарда він дає якісно неправильний основний стан. Для систем з непарною кількістю електронів існує Restricted Open-shell Hartree–Fock (ROHF) метод, в якому беруть однакові орбіталі для спарованих електронів [9]. Грубим наближенням є RHF метод з половинним заповненням орбіталей, коли покладають $K^\sigma(x, y) = W(x, y) \rho(x, y)$ у рівнянні (18.44), що зводить останнє до (18.45).

18.8. Метод функціонала густини

Математична основа методу функціонала густини наступна [10]. Нехай гамільтоніан H залежить від параметра λ . Спряженою динамічною змінною буде спостережувана $\Lambda = \partial H / \partial \lambda$. Нехай E якимось власним значенням гамільтоніану, Ψ відповідна власна функція, а $\Lambda = \langle \Psi | \Lambda | \Psi \rangle \equiv \partial E / \partial \lambda$ (за теоремою Hellmann–Feynman). Всі три величини залежать від λ . Нехай функція $E(\lambda)$ опукла. Тоді визначене перетворення Лежандра останньої: $F(\Lambda) = E - \lambda \Lambda$. За властивостями перетворення Лежандра функція двох незалежних змінних $F(\Lambda') + \lambda \Lambda'$ є опуклою відносно Λ' з мінімумом у точці Λ , де її значення дорівнює E . Якщо функція E локально опукла чи вогнутого, перетворення Лежандра визначене лише локально.

У методі функціонала густини [11, 12, 13, 14, 15] покладають $\lambda = V(\xi)$ з одночастинкового гамільтоніану (18.36). Тоді $\Lambda = \sum_{k=1}^N \delta(\xi - \hat{\xi}_k)$, а $\Lambda = \rho^{1e}(\xi) \equiv \rho(\xi)$, причому функції треба замінити функціоналами, звичайні похідні — функціональними, а $\lambda \Lambda = \int V(\xi) \rho(\xi) d\xi$ і $F[\rho] = \langle \Psi_\rho | T + W | \Psi_\rho \rangle$, де T оператор кінетичної енергії. Теорема Hohenberg–Kohn доводить опуклість функціоналу енергії для основного невідродженого стану — саме у цьому випадку і використовується метод.

Одною з практичних реалізацій методу функціонала густини є метод Кона–Шама (Kohn–Sham), в якому оригінальна система електронів замінюється системою невзаємодіючих електронів у ефективному зовнішньому полі так, що електронна густина обох систем співпадає [12, 10]. Фіктивна хвильова функція невзаємодіючих електронів є детермінантом Слейтера на орбіталях Кона–Шама:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{KS}}[\rho](\xi) \right] \psi_i(\xi) = \varepsilon_i \psi_i(\xi), \quad i = \overline{1, N}, \quad (18.46)$$

де V_{KS} ефективний потенціал. Останній залежить від ρ , тому рівняння (18.46) треба розв'язувати самоузгоджено по ρ . Повна енергія невзаємодіючих електронів дається виразом $T_{\text{KS}}[\rho] + \int V_{\text{KS}}[\rho](\xi) \rho(\xi) d\xi$. Припустимо, що функціонал $T_{\text{KS}}[\rho]$ строго визначений (якби V_{KS} не залежало від ρ , то це було б так згідно теорії функціонала густини). Систему (18.46) можна записати у вигляді функціонального рівняння $\delta T_{\text{KS}} / \delta \rho + V_{\text{KS}} = 0$ (зверніть увагу, що V_{KS} не варіюється). Це рівняння повинно бути тотожним оригінальному рівнянню: $\delta F / \delta \rho + V = 0$, звідки $V_{\text{KS}} = V + \delta(F - T_{\text{KS}}) / \delta \rho$. Замість F вводять *обмінно-кореляційний функціонал*:

$$E_{\text{xc}} = F - T_{\text{KS}} - \frac{1}{2} \iint W(\xi, \eta) \rho(\xi) \rho(\eta) d\xi d\eta, \quad (18.47)$$

¹Іноді користуються оператором $P = 2\rho$, однак саме ρ , а не P задовольняє тотожність $\rho^2 = \rho$ для оператора густини системи в чистому квантовому стані.

тоді

$$V_{\text{KS}}(\xi) = V(\xi) + \int W(\xi, \eta) \rho(\eta) d\eta + V_{\text{xc}}(\xi), \quad (18.48)$$

де $V_{\text{xc}} = \delta E_{\text{xc}} / \delta \rho$. Повна енергія система дається, очевидно, виразом

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V(\xi) \rho(\xi) d\xi \equiv \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | H^{1e} | \psi_i \rangle + E_{\text{int}}, \quad (18.49)$$

де H^{1e} дається виразом (18.36), а

$$E_{\text{int}} = \frac{1}{2} \iint W(\xi, \eta) \rho(\xi) \rho(\eta) d\xi d\eta + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (18.50)$$

(пор. з (18.39)). За побудовою функціонал (18.49) є варіаційним на детермінантах Слейтера (тобто його мінімізація дає рівняння Кона–Шама).

Серед альтернативних реалізацій методу функціонала густини є узагальнення підходу Кона–Шама [13, 15], а також підходи без використання орбіталей, на основі яких будуються linear scaling методи.

18.9. Слабковзаємодіючі системи

Розглянемо дві системи електронів, А і В, такі, що перекриттям їх хвильових функцій можна знехтувати, а кулонівську взаємодію між ними можна описати теорією збурень. Хвильові функції нульового наближення є антисиметризованими добутками стаціонарних хвильових функцій окремих систем:

$$\Psi^{\text{AB}}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1, \dots, i_N=1}^N \delta_{1, \dots, N}^{i_1, \dots, i_N} \Psi^{\text{A}}(\xi_{i_1}, \dots, \xi_{i_{N_A}}) \Psi^{\text{B}}(\xi_{i_{N_A+1}}, \dots, \xi_{i_N}), \quad (18.51)$$

причому “повну” суму можна змінити сумою по впорядкованих множинах $i_1 < \dots < i_{N_A}, i_{N_A+1} < \dots < i_N$, замінивши при цьому нормувальний множник $N!$ на $\frac{N!}{N_A! N_B!}$. За відсутності перекриття одно- і двочастинкова матриці переходів на таких функціях факторизуються:

$$\rho_{\Psi\Phi}^{\text{AB}}(\xi; \eta) = \rho_{\Psi\Phi}^{\text{A}}(\xi; \eta) + \rho_{\Psi\Phi}^{\text{B}}(\xi; \eta), \quad (18.52)$$

$$\rho_{\Psi\Phi}^{\text{AB}}(\xi_1, \xi_2; \eta_1, \eta_2) = \rho_{\Psi\Phi}^{\text{A}}(\xi_1, \xi_2; \eta_1, \eta_2) + \rho_{\Psi\Phi}^{\text{B}}(\xi_1, \xi_2; \eta_1, \eta_2) + \sum_{i,j=1}^2 \rho_{\Psi\Phi}^{\text{A}}(\xi_i; \eta_j) \rho_{\Psi\Phi}^{\text{B}}(\xi_{3-i}; \eta_{3-j}). \quad (18.53)$$

Використовуючи (17.3) одержимо матричні елементи оператора взаємодії між системами:

$$\langle \Phi | H^{\text{int}} | \Psi \rangle = \iint W(\xi_1, \xi_2) \rho_{\Psi\Phi}^{\text{A}}(\xi_1) \rho_{\Psi\Phi}^{\text{B}}(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2. \quad (18.54)$$

Для кулонівської взаємодії $W(\xi_1, \xi_2) = e^2/r$, де r – відстань між електронами 1 і 2. В дипольному наближенні

$$\int W(\xi_1, \xi_2) \rho^{\text{A}}(\xi_1) d\xi_1 = e \frac{\mathbf{n} d^{\text{A}}}{r^2}, \quad \iint W(\xi_1, \xi_2) \rho^{\text{A}}(\xi_1) \rho^{\text{B}}(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2 = \frac{3(\mathbf{n} d^{\text{A}})(\mathbf{n} d^{\text{B}}) - (d^{\text{A}} d^{\text{B}})}{r^3}, \quad (18.55)$$

де \mathbf{n} – одиничний вектор між електронами, а індекси $\Psi\Phi$ випущені.

Для компактного запису формул теорії збурень зануменуємо стани системи А латинськими індексами, а системи В – грецькими, випускаючи літери А, В. Стани повної системи нумеруватимуться парою таких індексів, яку братимемо в дужки. Введемо також скорочені позначення для матричних елементів оператора взаємодії: $\iint W(\xi_1, \xi_2) \rho_{ij}(\xi_1) \rho_{\alpha\beta}(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2 = (ij|\alpha\beta)$, причому $(ii|\alpha\alpha) \equiv (i|\alpha)$. У невиродженому випадку одержимо:

$$E_{(i\alpha)}^{(0)} = E_i + E_\alpha, \quad E_{(i\alpha)}^{(1)} = (i|\alpha), \quad E_{(i\alpha)}^{(2)} = - \sum_{j\beta \neq i\alpha} \frac{(ij|\alpha\beta)^2}{E_{ij} + E_{\alpha\beta}}, \quad (18.56)$$

де $E_{ij} = E_j - E_i$ (не плутати з $E_{(i\alpha)}^{(k)}$). Перша поправка описує, очевидно, електростатичну взаємодію між електронними густинами системи А у стані і та системи В у стані α . Друга поправка містить доданки двох типів: сума по β при $i = j$ описує статичну поляризацію системи А у стані і системою В у стані α (див. формулу (16.9) при $\omega = 0$); аналогічно для $\alpha = \beta$. Решта доданків описують взаємодію перехідних густин – це так звана *дисперсійна взаємодія*. Остання зазвичай диполь-дипольної природи, оскільки реальні молекули завжди мають дипольно дозволених переходи.

Розглянемо, як змінюються енергії переходів у системі А (solvatochromism):

$$E_{0i}^{(1)} = (i|0) - (0|0), \quad (18.57)$$

$$E_{0i}^{(2)} = \sum_{\beta>0} \frac{(0|0\beta)^2 - (i|0\beta)^2}{E_{0\beta}} - \sum_{\beta>0} \frac{2E_{0i}(0i|0\beta)^2}{E_{0\beta}^2 - E_{0i}^2} + \frac{2(0i|0)^2}{E_{0i}} + \sum_{j \neq 0,i} \sum_{\beta} \left[\frac{(0j|0\beta)^2}{E_{0j} + E_{0\beta}} - \frac{(ij|0\beta)^2}{E_{ij} + E_{0\beta}} \right]. \quad (18.58)$$

Перша поправка електростатична. Друга складається з кількох доданків. Перший – різниця поляризацій системи А в основному і збудженому станах (зазвичай від’ємна, state specific solvation). Другий – “поляризація другого порядку” перехідної електронної густини (зазвичай від’ємна, linear response solvation). Третій описує взаємодію перехідної густини з основним станом системи В. Решта – взаємодія вищих порядків.

Випадок резонансу розглянемо на прикладі одного резонансного переходу: нехай $E_{0i} \approx E_{0\alpha}$. Тоді

$$E_{(i\alpha)} \approx E_{(00)} + \frac{E_{0i} + E_{0\alpha}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{0i} - E_{0\alpha}}{2}\right)^2 + (0i|0\alpha)^2}. \quad (18.59)$$

Наявність вільного електромагнітного поля дозволяє передачу збудження між резонансними рівнями (Forster energy transfer).

Розділ VI

Чисельні методи

§19. Чисельні методи: загальна теорія

Для чисельного розв'язання рівняння Шредінгера у нескінченновимірному Гільбертовому просторі необхідно обмежитися скінченним підпростором хвильових функцій. Для цього є два підходи: метод скінченних елементів і метод лінійної комбінації базисних функцій.

Перший метод використовується для рівняння Шредінгера в областях зі складною геометрією і полягає в апроксимації диференціального рівняння скінченнорізницеvim. Практично він реалізований, наприклад, в пакеті Femlab 3.0. Ключовим місцем в методі є побудова сітки, як у квадратурних формулах чисельного інтегрування. Переваги цього методу в його універсальності відносно геометрії області і форми потенціалу у випадку, якщо перша є обмеженою, а останній є повільнозмінним. Відповідно, до недоліків слід віднести складність побудови сітки у нескінченних областях і у випадку швидкозмінних або навіть сингулярних потенціалів.

Другий метод використовується у відносно простих областях. Цей метод лежить в основі практично всіх існуючих пакетів розрахунку електронної структури молекул і твердих тіл. Найвужчим місцем в цьому методі є побудова базисних функцій, які б задовольняли задані межові умови, і обчислення матричних елементів. Переваги методу полягають в тому, що він дає хороші результати навіть для дуже малого базису, і при рівних розмірах базису і сітки в методі скінченних елементів метод лінійної комбінації дає значно вищу точність. Крім того, для простих областей і потенціалів матричні елементи іноді можна обчислити аналітично. Основний недолік — складність побудови базисних функцій у випадку нетривіальної геометрії області, а також необхідність обчислення великої кількості інтегралів.

§20. Метод лінійної комбінації базисних функцій

В методі лінійної комбінації базисних функцій для одночастинкового рівняння Шредінгера розв'язок останнього шукаємо у вигляді

$$\psi = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \phi_{\alpha}, \quad (20.1)$$

де ϕ_{α} — деякий скінченний базис функцій, не обов'язково ортогональних і нормованих, але так що кожна з них задовольняє межові умови задачі. Умову нормування і енергію для такої хвильової функції можна записати у вигляді

$$1 = c^+ S c, \quad E = c^+ H c,$$

де c — вектор з елементами c_{α} , а S і H — ермітові матриці з елементами

$$S_{\alpha\beta} = \int \overline{\phi_{\alpha}(x)} \phi_{\beta}(x) dx, \quad H_{\alpha\beta} = \int \overline{\phi_{\alpha}(x)} \hat{H} \phi_{\beta}(x) dx,$$

причому матриця перекриття хвильових функцій додатно визначена. Використовуючи варіаційний принцип, прийдемо до рівняння на екстремум, яке є скінченновимірною апроксимацією матричного рівняння Шредінгера в неортогональному базисі:

$$H c = E S c. \quad (20.2)$$

Ключом до успіху є хороший вибір базису: базисні функції повинні деякою мірою відповідати точним хвильовим функціям потенціалу або його складових частин, матричні елементи гамільтоніану повинні нескладно обчислюватися. Наведемо приклади базисів. В більшості з них можна аналітично обчислити матриці перекриття S і кінетичної енергії K .

Для потенціалів степеневого типу на відрізку $[x_1, x_2]$ оптимальним є базис ортонормованих поліномів із заданою степеневою асимптотикою в околі меж $(x - x_1)^{b/2}$ і $(x_2 - x)^{a/2}$:

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2n + a + b + 1}{(x_2 - x_1)^{a+b+1}} \frac{n! \Gamma(n + a + b + 1)}{\Gamma(n + a + 1) \Gamma(n + b + 1)}} P_n^{a,b} \left(\frac{2x - x_1 - x_2}{x_2 - x_1} \right) (x_2 - x)^{a/2} (x - x_1)^{b/2}, \quad n \in \mathbb{Z}_+.$$

Для слабосингулярних потенціалів тригонометричного типу на відрізку $[x_1, x_2]$ оптимальним є тригонометричний базис (ортонормований):

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{x_2 - x_1}} \sin \left(\pi n \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \right), \quad n \in \mathbb{N},$$

$$K_{nn} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m(x_2 - x_1)^2}.$$

Для зростаючих на нескінченності потенціалів степенево-показникового типу на \mathbb{R} оптимальним є базис осцилятора (ортонормований):

$$\phi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! a \sqrt{\pi}}} H_n \left(\frac{x - x_0}{a} \right) \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{2a^2} \right], \quad n \in \mathbb{Z}_+,$$

$$K_{nn} = \frac{n + 1/2}{2a^2}, \quad K_{n,n-2} = -\frac{\sqrt{n(n-1)}}{4a^2}.$$

Для d -вимірною n -гранника з гранями, що задаються рівняннями $\sum_{i=1}^d a_{\alpha i} x_i = b_\alpha$, $\alpha = \overline{1, n}$, поліноміальний базис будується з функцій

$$\prod_{\alpha=1}^n \left(\sum_{i=1}^d a_{\alpha i} x_i - b_\alpha \right) P_{n_1 \dots n_d}(x),$$

де $P_{n_1 \dots n_d}$ – поліном d змінних. Функції треба брати в порядку зростання сумарного степеня полінома, $n_1 + \dots + n_d$.

20.1. Базис гаусових орбіталей

В базисі гаусових орбіталей (ГТО, gaussian type orbitals) атомна орбіталь з головним квантовим числом n і орбітальним квантовим числом l (індекс, нумеруючий $2l + 1$ -кратно вироджені по проекції кутового моменту орбіталі, випускаємо) апроксимується так званою *згорнутою* (contracted) гаусовою функцією (CGF)

$$\varphi_{nl}(x, y, z) = P_l(x, y, z) \sum_{\alpha \in \mathcal{A}_{nl}} c_\alpha e^{-\alpha r^2}, \quad (20.3)$$

де $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, P_l – гармонічний поліном степеня l , а множина \mathcal{A}_{nl} і коефіцієнти c_α є параметрами апроксимації, фіксованими для вибраного базису в тому розумінні, що вони не оптимізуються в процесі розв'язання рівняння (20.2). Матричні елементи обчислюються аналітично за рахунок того, що добуток гаусових орбіталей є гаусовою орбіталлю:

$$\exp \left[-\alpha_1 (x - x_1)^2 - \alpha_2 (x - x_2)^2 \right] = \exp \left[-(\alpha_1 + \alpha_2) \left(x - \frac{\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \right)^2 - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} (x_1 - x_2)^2 \right]. \quad (20.4)$$

Практична реалізація такого базису включає багато технічних нюансів, оптимізуючих обчислення. Іноді для d -орбіталей замість гармонічних поліномів беруть дещо простіший і симетричніший розширений базис $\{x^2, y^2, z^2, yz, zx, xy\}$, який містить також s -орбіталі. Функції φ_{nl} нормують для кращої обумовленості матриці перекриття і наочнішої інтерпретації розв'язків рівняння (20.2). Для атомних орбіталей одної

оболонки множину \mathcal{A}_{nl} фіксують, тобто $\mathcal{A}_{nl} \equiv \mathcal{A}_n$. Для атомів різних елементів атомні орбіталі записують у вигляді $\varphi(\zeta r)$, де φ – деякі універсальні орбіталі, а ζ – параметри елементів. Беруть лише орбіталі заповнених оболонок, тобто внутрішні і всі можливі валентні орбіталі (наприклад, для літію $2p$ -орбіталі включаються). Валентні орбіталі є найважливішими при обчисленні електронної структури тому для них зазвичай використовують розширений базис, беручи 1) кілька базисних функцій для одної атомної орбіталі – так званій подвійній (“split-valence”, “double-zeta”) і вищі базиси; 2) функції з $l = n$ – так звані “поляризаційні” орбіталі; 3) слаболокалізовані так звані “дифузні” орбіталі.

Приклади популярних базисів:

- STO-3g – 3-компонентні CGF для всіх орбіталей заповнених оболонок.
- 3-21g* – 3-компонентні CGF для внутрішніх орбіталей і подвійний 2+1-компонентний базис для валентних орбіталей плюс “поляризаційні” орбіталі для атомів другого ряду.
- 6-311+g** – 6-компонентні CGF для внутрішніх орбіталей і чотирикратний 3+1+1+1-компонентний базис з одною “дифузною” функцією для валентних орбіталей плюс “поляризаційні” орбіталі для атомів першого і другого рядів.

20.2. Метод лінійної комбінації атомних орбіталей в методі Хартрі–Фока

У базисі (20.1) матричні елементи оператора Хартрі–Фока (18.44) такі:

$$H_{\alpha\beta}^{\sigma} = H_{\alpha\beta}^{1e} + \sum_{\alpha'\beta'} (W_{\alpha\beta\beta'\alpha'} \bar{\rho}_{\alpha'\beta'} - W_{\alpha\alpha'\beta'\beta} \rho_{\alpha'\beta'}^{\sigma}), \quad (20.5)$$

де σ – проекція спіну (штрих чи два штрихи),

$$\bar{\rho} = \rho' + \rho'' \quad \text{і} \quad \rho_{\alpha\beta}^{\sigma} = \sum_{i=1}^{n^{\sigma}} c_{i\alpha}^{\sigma} \bar{c}_{i\beta}^{\sigma} \quad \text{так, що} \quad \rho^{\sigma}(x, y) = \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha}(x) \bar{\phi}_{\beta}(y) \rho_{\alpha\beta}^{\sigma}.$$

Повна енергія обчислюється за формулою

$$E = \text{tr}(\rho' H' + \rho'' H'') - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} W_{\alpha\beta\beta'\alpha'} \bar{\rho}_{\beta\alpha} \bar{\rho}_{\alpha'\beta'} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} W_{\alpha\alpha'\beta'\beta} (\rho'_{\beta\alpha} \rho'_{\alpha'\beta'} + \rho''_{\beta\alpha} \rho''_{\alpha'\beta'}),$$

причому для розв’язку рівнянь Хартрі–Фока перший доданок дорівнює

$$\sum_{i=1}^{n'} \varepsilon'_i + \sum_{i=1}^{n''} \varepsilon''_i.$$

Одержані результати корисно переписати також у матричному вигляді:

$$H^{\sigma} = H^{1e} + W^{\text{dir}} \bar{\rho} - W^{\text{exc}} \rho^{\sigma},$$

$$E = \text{tr} \left[\bar{\rho} H^{1e} + \frac{1}{2} \bar{\rho} W^{\text{dir}} \bar{\rho} - \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \rho^{\sigma} W^{\text{exc}} \rho^{\sigma} \right] \equiv \text{tr} \left[\sum_{\sigma} \rho^{\sigma} H^{\sigma} - \frac{1}{2} \bar{\rho} W^{\text{dir}} \bar{\rho} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \rho^{\sigma} W^{\text{exc}} \rho^{\sigma} \right],$$

причому оператор W в цих формулах діє на ρ як на вектор. Матриця ρ^{σ} в неортонормованому базисі не є проектором, проектором є добуток $\rho^{\sigma} S$ так, що $\text{tr} \rho^{\sigma} S = n^{\sigma}$. Тут і далі S – матриця перекриття базисних функцій. Середнє значення квадрату оператора спіну

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = S_z(S_z + 1) + n'' - \text{tr}(\rho' S \rho'' S) \equiv S_z^2 + \frac{1}{2} \text{tr}[(\rho' - \rho'') S]^2.$$

В методі SUHF мінімізують функціонал

$$E[\rho', \rho''] + \varepsilon(N - \text{tr} \bar{\rho} S) - \lambda \text{tr}(\rho' S \rho'' S),$$

який дає рівняння на екстремум у вигляді

$$H^\sigma c - \lambda S \rho^{-\sigma} S c = \varepsilon S c.$$

Зауважимо, що вибір SUHF-функціоналу у альтернативному вигляді $\frac{\lambda}{2} \text{tr}[(\rho' - \rho'') S]^2$ дає рівняння на екстремум $H^\sigma c + \lambda S (\rho^\sigma - \rho'^{-\sigma}) S c = \varepsilon S c$, для якого ітераційна схема погано збігається при великих λ .

За самою назвою методу за базис беруть атомні орбіталі. За винятком атому водню останні можна обчислити лише наближено. Достатньо точна апроксимація їх вимагає складних функцій, тому атомні орбіталі грубо наближують простими функціями. Ідеальний вибір таких функцій диктує сама природа: це власні функції частинки в кулонівському потенціалі — так звані слейтеровські орбіталі (STO, Slater type orbitals). Основним недоліком такого базису є громіздкість обчислення три- і чотирицентрових інтегралів. Для базису гаусових орбіталей остання проблема відсутня, однак ці орбіталі мають неправильну асимптотику на нескінченності, що вимагає великої кількості примітивних гаусових функцій в одній згорнутій гаусовій орбіталі.

20.3. Наближення нульового диференційного перекриття

Розглянемо детальніше двоелектронні інтеграли $W_{\alpha\alpha'\beta'\beta}$ (18.4) для базису локалізованих орбіталей. Залежно від того, де центровані орбіталі під інтегралом (18.4), розрізняють одно-, дво-, три- і чотирицентрові інтеграли. Одноцентрові інтеграли обчислюються аналітично для широкого класу інтегрованих базисних функцій. Значна частина одноцентрових інтегралів дорівнює нулю за симетрією. Двоцентрові інтеграли бувають трьох типів: 1) прямі (прямої взаємодії), якщо орбіталі α і α' належать до одного центру, а β і β' до іншого; 2) обмінні, якщо орбіталі α і α' , а також β і β' належать до різних центрів; 3) перехресні в решті випадків. Прямі інтеграли спадають з відстанню між центрами як потенціал взаємодії W , який вважаємо дальнодіючим, перехресні інтеграли спадають як інтеграли перекриття, а обмінні інтеграли — як квадрат інтегралу перекриття. Для слейтерівських орбіталей прямі і перехресні інтеграли обчислюються аналітично, а обмінний інтеграл можна подати у вигляді ряду з рекурентно обчислюваними коефіцієнтами. Трицентрові інтеграли, у яких α і α' або β і β' належать до одного центру, спадають з відстанню між іншими двома центрами як інтеграл перекриття. Решта трицентрових і чотирицентрові інтеграли ще менші.

Три- і чотирицентрові інтеграли обчислюються аналітично лише для гаусових інтегралів, а їх кількість зростає пропорційно третій і четвертій степені повного числа орбіталей, що становить основну проблему при збільшенні кількості атомів у системі. Тому в напівемпіричних або модельних розрахунках нехтують три- і чотирицентровими інтегралами. Оскільки найбільші трицентрові інтеграли пропорційні інтегралу перекриття, немає особливого смислу також утримувати перехресні і обмінні двоцентрові інтеграли. Формально зроблені наближення можна подати так, що під інтегралом (18.4) покладають

$$\overline{\phi_\alpha}(x)\phi_{\alpha'}(x)\overline{\phi_{\beta'}}(y)\phi_\beta(y) = 0, \quad (20.6)$$

якщо α і α' або β і β' не належать до одного центру. Це називається наближенням нульового диференційного перекриття (ZDO, zero differential overlap), точніше нехтуванням двоцентрового перекриття (NDDO, neglect of diatomic differential overlap). Те ж саме стосується самих інтегралів перекриття: немає особливого смислу утримувати їх окремо в матриці перекриття, якщо точність гамільтоніану нижча. Формально їх можна занести в гамільтоніан:

$$S^{-1/2} H S^{-1/2} \approx H + [(1 - S)H + H(1 - S)]/2 + \dots$$

Зроблені наближення компенсуються належним вибором параметрів одноелектронного гамільтоніану так, що в “стандартних” умовах напівемпіричні методи дають кращі результати ніж розрахунки методом Хартрі–Фока з перших принципів. Успішним прикладом є параметризація РМ6, яка включає мінімальний базис слейтерівських валентних орбіталей доповнений поляризаційними орбіталями. Однак часто залишають матрицю перекриття недиагональною — це робить параметризацію універсальнішою щодо зміни геометрії.

Для прикладу системи з одною орбітальною на атом (розширена модель Хаббарда, Pariser–Parr–Pople модель спряжених полімерів) матимемо

$$W_{\alpha\alpha'\beta'\beta} = \delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'} \iint |\phi_\alpha(x)|^2 W(x, y) |\phi_\beta(y)|^2 dx dy,$$

що у методі Хартрі–Фока дає

$$H_{\alpha\beta}^{\sigma} = H_{\alpha\beta}^{1e} + \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} W_{\alpha\alpha\gamma\gamma} \bar{\rho}_{\gamma} - W_{\alpha\alpha\beta\beta} \rho_{\alpha\beta}^{\sigma},$$

$$E^{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\alpha\beta\beta} \bar{\rho}_{\alpha} \bar{\rho}_{\beta} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\alpha\beta\beta} \left(|\rho'_{\alpha\beta}|^2 + |\rho''_{\alpha\beta}|^2 \right).$$

Зокрема, для випадку половинного заповнення (один електрон на атом) вищенаведений гамільтоніан записують у такій формі:

$$H_{\alpha\alpha}^{\sigma} = \epsilon_{\alpha} + U_{\alpha} (\rho_{\alpha}^{-\sigma} - 1/2) + \sum_{\gamma \neq \alpha} V_{\alpha\gamma} (\bar{\rho}_{\gamma} - 1), \quad H_{\alpha\beta}^{\sigma} = -t_{\alpha\beta} - V_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}^{\sigma}, \quad \alpha \neq \beta, \quad (20.7)$$

де ϵ_{α} – енергія електрона на вузлі (перенормована так, щоб врахувати взаємодію електронів з ядрами), $t_{\alpha\beta}$ – матричний елемент переходу між вузлами (electron transfer integral, hopping rate), U_{α} і $V_{\alpha\beta}$ – енергії взаємодії електронів на одному і на різних вузлах, відповідно. Для $t_{\alpha\beta}$ найпростішу апроксимацію дає Wolfsberg–Helmholtz формула:

$$t_{\alpha\beta} = K \frac{\epsilon_{\alpha} + \epsilon_{\beta}}{2} \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle, \quad (20.8)$$

для легких елементів для сталої K беруть значення 1.75.

20.4. Трансляційно інваріантні системи

Нехай атоми розташовані періодично у просторі так, що атомні орбіталі центровані в точках \mathbf{R}_x , де $x = (\xi, \alpha)$ – цілочисловий індекс точки, $\xi \in \mathbb{Z}^d$, а α нумерує атомні орбіталі у примітивній комірці, не розрізняючи їх належність до атомів. Позначимо трансляційні вектори примітивної комірки як \mathbf{T}_i , $i = \overline{1, d}$, або скорочено матрицею трансляційних вектор-стовпчиків \mathbf{T} . Оскільки

$$\mathbf{R}_{\xi\alpha} = \mathbf{R}_{\alpha} + \mathbf{T}\xi, \quad \text{де } \mathbf{R}_{\alpha} \equiv \mathbf{R}_{0\alpha}, \quad \mathbf{T}\xi \equiv \sum_{i=1}^d \mathbf{T}_i \xi_i,$$

то базисні функції на гратці можна записати так:

$$\phi_{\xi\alpha}(\mathbf{r}) = \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{T}\xi), \quad (20.9)$$

де $\phi_{\alpha} \equiv \phi_{0\alpha}$. Тепер розклад (20.1) набуває вигляду

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\xi\alpha} c_{\xi\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{T}\xi). \quad (20.10)$$

Матричні елементи трансляційно інваріантних операторів запишуться так:

$$H_{xy} = \langle \phi_x | \mathbf{H} | \phi_y \rangle, \quad H_{(\xi,\alpha)(\eta,\beta)} = H_{\eta-\xi}^{\alpha\beta} = H_{\xi-\eta}^{\beta\alpha}. \quad (20.11)$$

Скалярний добуток функцій розпишеться так:

$$\langle \psi | \psi' \rangle = \sum_{\xi\alpha\eta\beta} \overline{c_{\xi\alpha}} S_{\eta-\xi}^{\alpha\beta} c'_{\eta\beta}, \quad S_{\eta}^{\alpha\beta} = \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\eta\beta} \rangle. \quad (20.12)$$

Розв'язками матричного рівняння Шредингера $\sum_y H_{xy} c_y = E \sum_y S_{xy} c_y$ є функції

$$c_{\xi\alpha n}(k) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} u_n^{\alpha}(k) e^{ik\xi}, \quad k \in \mathbb{R}^d, \quad (20.13)$$

де Ω – стала нормування, а u_n – нормовані власні функції¹ спектральної задачі

$$\sum_{\beta} \hat{H}^{\alpha\beta} u_n^{\beta} = E_n \sum_{\beta} \hat{S}^{\alpha\beta} u_n^{\beta} \quad (20.14)$$

¹Gaussian 16 output contains $E_n(k)$, $\overline{u_n^{\alpha}(k)}$ and $S_{\eta}^{\alpha\beta}$.

з Фур'є-перетворами операторів за формулою

$$\hat{H}^{\alpha\beta}(k) = \sum_{\xi} H_{\xi}^{\alpha\beta} e^{ik\xi}. \quad (20.15)$$

В матричному вигляді спектральна задача має вигляд $\hat{H}U = \hat{S}U\hat{E}$ з умовою нормування $U^+\hat{S}U = 1$, де U матриця вектор-стовпчиків u , а \hat{E} діагональна матриця власних значень. Оскільки $\xi \in \mathbb{Z}^d$, функції $e^{ik\xi}$ спільно-періодичні по k , а отже достатньо обмежити k паралелепіпедом $(-\pi, \pi]^d$. Крім того, якщо матриця H симетрична, то матриця \hat{H} ермітова

$$\hat{H}^{\alpha\beta}(-k) = \overline{\hat{H}^{\alpha\beta}(k)} = \hat{H}^{\beta\alpha}(k) \implies u^{\alpha}(-k) = \overline{u^{\alpha}(k)}. \quad (20.16)$$

У координатному представленні власні функції (20.13) мають вигляд

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\xi\alpha} u_n^{\alpha}(k) \phi_{\xi\alpha}(\mathbf{r}) e^{ik\xi} \equiv \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \tilde{u}_{nk}(\mathbf{r}) e^{ik\mathbf{r}}, \quad (20.17)$$

де $\mathbf{k} = k\mathbf{T}^{-1}$ – хвильовий вектор, обмежений примітивною коміркою $2\pi\mathbf{T}^{-1}$ оберненої ґратки, а

$$\tilde{u}_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\xi\alpha} u_n^{\alpha}(k) \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{T}\xi) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{T}\xi)} \quad (20.18)$$

періодична функція. Неважко переконатися, що функції ψ_{nk} і коефіцієнти c_{xn} ортогональні:

$$\langle \psi_{nk} | \psi_{n'k'} \rangle = \int_{\mathbb{R}^d} \overline{\psi_{nk}(\mathbf{r})} \psi_{n'k'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{xy} \overline{c_{xn}(k)} S_{xy} c_{yn'}(k') = \frac{(2\pi)^d}{\Omega} \delta(k - k') \delta_{nn'}. \quad (20.19)$$

Щоб функції ψ_{nk} були нормовані за правилом (3.3), за сталу нормування слід вибрати об'єм примітивної комірки: $\Omega = \det \mathbf{T}$, тоді $\langle \psi_{nk} | \psi_{n'k'} \rangle = (2\pi)^d \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{nn'}$.

Для аналізу хвильової функції зручно локалізувати ψ_{nk} , застосувавши зворотне перетворення Фур'є:

$$\tilde{\psi}_{n\xi}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{\Omega}}{(2\pi)^d} \int_{(-\pi, \pi]^d} \sum_m W_{nm}(k) \psi_{mk}(\mathbf{r}) e^{-ik\xi} dk, \quad (20.20)$$

з довільною унітарною матрицею-функцією $W(k)$. Одержані функції називаються функціями Ваньє (Wannier). Неважко показати, що їх можна подати у вигляді (20.9):

$$\tilde{\psi}_{n\xi}(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}_n(\mathbf{r} - \mathbf{T}\xi), \quad \text{де } \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) = \sum_{\xi\alpha} \tilde{u}_{n\xi}^{\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{T}\xi), \quad \tilde{u}_{n\xi}^{\alpha} = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{(-\pi, \pi]^d} \sum_m W_{nm}(k) u_m^{\alpha}(k) e^{ik\xi} dk. \quad (20.21)$$

З унітарності перетворення Фур'є і матриць W випливає ортогональність функцій Ваньє і тензорів $\tilde{u}_{n\xi}^{\alpha}$:

$$\langle \tilde{\psi}_{n\xi} | \tilde{\psi}_{m\eta} \rangle = \sum_{\alpha\beta\xi'\eta'} \overline{\tilde{u}_{n(\xi-\xi')}^{\alpha}} S_{\xi'-\eta'}^{\alpha\beta} \tilde{u}_{m(\eta-\eta')}^{\beta} = \delta_{nm} \delta_{\xi\eta}. \quad (20.22)$$

На скінченній ґратці перетворення здійснюються за такою формулою:

$$\tilde{u}_{n\xi}^{\alpha} = \sum_{km} w_k W_{nm}(k) u_m^{\alpha}(k) e^{ik\xi} \equiv \sum_{k \geq 0, m} w_k W_{nm}(k) \Re \left[u_m^{\alpha}(k) e^{ik\xi} \right], \quad (20.23)$$

причому $\Re [u e^{ik\xi}] = \Re u \cos k\xi - \Im u \sin k\xi$.

Розділ VII

Фізичні моделі

§21. Взаємодія квантових систем з електромагнітним полем

21.1. Рівняння Паулі

Стан нерелятивістського електрона описується двокомпонентною хвильовою функцією, а його рух в електромагнітному полі — рівнянням Шредінгера з гамільтоніаном

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi + U - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{B}, \quad (21.1)$$

яке в даному випадку називається *рівнянням Паулі* і має точність $o(v/c)$. Величина $\frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \equiv \frac{e}{mc} \mathbf{s} = \boldsymbol{\mu}$ — магнітний момент електрона.

Інваріантність рівняння Паулі відносно вибору калібровки впливає з того, що при перетворенні $\varphi \rightarrow \varphi - c^{-1} \partial\Phi/\partial t$, $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \nabla\Phi$ хвильова функція перетворюється як $\psi \rightarrow \exp(i e\hbar\Phi/c) \psi$.

Часто зручно є кулонівська калібровка, $\nabla \mathbf{A} = 0$, в ній

$$\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 = -\frac{\hbar}{2m} \Delta + \frac{ie\hbar}{mc} (\mathbf{A} \nabla) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2,$$

причому останнім доданком зазвичай можна знехтувати в нерелятивістському наближенні.

21.2. Випромінювання і поглинання електромагнітних хвиль

Розглянемо невироджену квантову систему у полі електромагнітного випромінювання, яке описуватимемо плоскими хвилями. Взаємодію системи з полем описуватимемо першим порядком теорії збурень, вважаючи густину станів поля неперервною (золоте правило Фермі). Частоти переходів квантової системи з випромінюванням і поглинанням фотона окремо взятої моди пов'язані співвідношенням [2, § 44]

$$\frac{w^{\text{emi}}}{w^{\text{abs}}} \equiv \frac{|\langle n+1 | \mathbf{b}^+ | n \rangle|^2}{|\langle n-1 | \mathbf{b}^- | n \rangle|^2} = \frac{n+1}{n}, \quad (21.2)$$

де n — число фотонів у моді до переходу. Випромінювання, існуюче за відсутності зовнішнього поля, називають *спонтанним*, решту — *вимушеним*. Узагальнюючи на випадок виродженої квантової системи одержимо

$$g_i w^{\text{abs}} = g_i w^{\text{induc.emi}} = g_i n w^{\text{spont.emi}}. \quad (21.3)$$

Замість числа фотонів у моді зручніше користуватися об'ємною густиною фотонів в одиничному інтервалі частот: $dN_\omega/dV = g(\omega)n$, де g — об'ємна густина станів. Зокрема для ізотропного неполяризованого випромінювання одержимо

$$\frac{dN_\omega}{dV} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} n. \quad (21.4)$$

Наприклад, для рівноважного випромінювання абсолютно чорного тіла

$$\frac{dN_\omega}{dV} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{T}\right) - 1}.$$

У спектроскопії зручніше користуватися спектральною густиною потоку фотонів

$$\frac{dN_\omega}{dS dt} = c \frac{dN_\omega}{dV}. \quad (21.5)$$

Інші вживані величини: спектральні густини об'ємної енергії $W_\omega = \hbar\omega dN_\omega/dV$ і потоку випромінювання $I_\omega = cW_\omega$. Іноді використовуються коефіцієнти Ейнштейна:

$$A_{if} = w^{\text{spont.emi}}, \quad B_{if} = w^{\text{induc.emi}}/W_\omega, \quad B_{fi} = w^{\text{abs}}/W_\omega. \quad (21.6)$$

В дипольному наближенні

$$w^{\text{spont.emi}} = \frac{4\omega_{if}^3}{3\hbar c^3} |\mathbf{d}_{if}|^2. \quad (21.7)$$

Якісна оцінка цієї величини

$$\frac{w}{\omega} \sim \frac{e^2 \omega^2 a^2}{\hbar c^2} \sim \alpha \left(\frac{v}{c}\right)^2 \ll 1,$$

де a – розміри системи, а v – характерні швидкості електронів, доводить квазістаціонарність збуджених станів квантових систем, обґрунтовуючи таким чином і саму теорію спонтанного випромінювання. Для атома водню оцінка ще сильніша: $w/\omega \sim \alpha^3$.

Додамо, що для обчислень матричних елементів у формулі (21.7) зручно користуватися тотожністю $|r^2| = \frac{1}{2}|r_+|^2 + \frac{1}{2}|r_-|^2 + |z|^2$, де $r_\pm = x \pm iy = r \sin \theta e^{\pm i\phi}$.

§22. Двоатомна молекула

Радіальний рух в двоатомній молекулі описується ефективним потенціалом

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

Нехай потенціал U має мінімум глибиною V в точці a , так що $U'(a) = 0$ і $U(a) = -V$. Величина $B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2}$ – називається *обертальною сталою* молекули. Для обертальної стабільності молекул необхідно, щоб $B_e \ll V$, інакше відцентрові сили розривають молекулу. В реальних стабільних молекулах мінімум потенціалу настільки глибокий, що в спектрі чітко проявляються коливні рівні, умовою цього є, очевидно, $\hbar\omega \ll V$. Покажемо, що обертальна стабільність в цьому випадку також має місце. Нехай розклад потенціальної енергії навколо мінімуму має вигляд $U(r) = V(-1 + c_2\xi^2 - c_3\xi^3 + c_4\xi^4)$, де $\xi = \frac{r-a}{a}$, числовий коефіцієнт c_3 завжди додатній, оскільки праве крило потенціалу завжди пологіше, а c_4 або малий або додатній, оскільки ліве крило швидко прямує до $+\infty$. Тоді $\omega^2 = \frac{2c_2V}{\mu a^2}$ і

$$\frac{B_e}{V} = \frac{1}{4c_2} \left(\frac{\hbar\omega}{V}\right)^2,$$

отже, якщо числовий коефіцієнт c_2 не є аномально малим, то ця величина набагато менша одиниці. Таким чином в коливних спектрах молекул відцентровий потенціал можна розглядати як збурення. Розкладаючи його в ряд по ξ матимемо

$$U_{\text{eff}}(r) = V(-1 + c_2\xi^2 - c_3\xi^3 + c_4\xi^4) + B_e J(J+1)(1 - 2\xi + 3\xi^2).$$

Ефект одержимо в першому порядку по ξ^4 і другому по ξ^3 , результат запишемо в такій формі:

$$E_{v,J} = E^0 + \hbar\omega \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right] + B_e J(J+1) \left[1 - \frac{\alpha_e}{B_e} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{D_e}{B_e} J(J+1) \right],$$

де в E^0 ми занесли все, що не залежить від квантових чисел, а

$$x_e = \frac{3(5c_3^2 - 4c_2c_4)}{32c_2^3} \frac{\hbar\omega}{V}, \quad \frac{\alpha_e}{B_e} = \frac{3(c_3 - c_2)}{2c_2^2} \frac{\hbar\omega}{V}, \quad \frac{D_e}{B_e} = \frac{1}{4c_2^2} \left(\frac{\hbar\omega}{V}\right)^2$$

(величини x_e і α_e називаються сталими *ангармонізму* і *коливально-обертальної взаємодії*, відповідно). Відношення

$$\frac{\hbar\omega x_e}{B_e} = \frac{3(5c_3^2 - 4c_2c_4)}{8c_2^2}, \quad \frac{\hbar\omega\alpha_e}{B_e^2} = 6 \left(\frac{c_3}{c_2} - 1 \right)$$

характеризують, очевидно, форму потенціалу, а отже, повинні залежати лише від типу зв'язку в молекулі.

Наприклад, для молекули водню енергія дисоціації дорівнює 4.5 eV, $\hbar\omega = 0.55$ eV, $B_e = 7.5$ meV, так що $V/\hbar\omega \approx 10$ і $\hbar\omega/B_e \approx 100$; інші величини $x_e = 0.028$ і $\alpha_e/B_e = 0.050$, так що $\hbar\omega x_e/B_e = 2.0$ і $\hbar\omega\alpha_e/B_e^2 = 3.6$. Для інших молекул X_2 останні два параметри зростають максимум на порядок, а їх відношення практично постійно, що й слід було очікувати.

На практиці потенціал взаємодії апроксимується деяким модельним потенціалом з врахуванням особливостей поведінки реального потенціалу в нулі і на нескінченності. Зокрема, при зменшенні відстані між атомами основний внесок дає енергія їх кулонівського відштовхування, тому на малих відстанях потенціал розбігається як r^{-1} . Ретельніший аналіз вказує, що при зменшенні відстані все більше оголюється ядро від внутрішніх електронів, тому ефективно потенціал буде зростати швидше: як r^{-m} , $m > 1$. Асимптотика на нескінченності залежить від типу зв'язку. Для іонного зв'язку домінує кулонівське відштовхування між іонами, для ковалентного зв'язку потенціал визначається інтегралами перекриття хвильових функцій, а отже має показникову асимптотику. Підсумовуючи, апроксимуючий потенціал для іонної молекули можна брати у вигляді

$$\frac{Vm k}{m - k} \left[\frac{1}{m} \left(\frac{a}{r} \right)^m - \frac{1}{k} \left(\frac{a}{r} \right)^k \right],$$

де $m > k \geq 1$, переважно $k = 1$, а $m = 6 \div 9$. Для ковалентної –

$$\frac{V}{m + k - \alpha} \left[(\alpha - k) \left(\frac{a}{r} \right)^m - m \left(\frac{r}{a} \right)^k \exp \left(-\alpha \left(\frac{r}{a} - 1 \right) \right) \right],$$

де $m \geq 1$, $k \geq 0$, $k < \alpha < k + m$, переважно $k = 0$, а $m = 4$.

Література

- [1] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика (М., Наука, 1989).
- [2] Берестецкий В Б, Лифшиц Е М, Питаевский Л П, Теоретическая физика. Т. 4. Квантовая электродинамика (М., Физматлит, 2002).
- [3] Флюгге З., Задачи по квантовой механике (М., Мир, 1974).
- [4] Юрачківський А. П., Жугаєвич А. Я., Математична фізика в прикладах і задачах (ВПЦ Київський університет, 2005).
- [5] Morales J., Lopez-Vega J., Palma A., J. Math. Phys. 28, 1032 (1987).
- [6] Helgaker T, Jorgensen P, Olsen J, Molecular electronic-structure theory (Wiley, 2000)
- [7] P Lowdin, Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction, PR 97, 1474 (1955)
- [8] J S Andrews, D Jayatilaka, R G A Bone, N C Handy, R D Amos, Spin contamination in single-determinant wavefunctions, ChPL 183, 423 (1991)
- [9] C C J Roothaan, Self-consistent field theory for open shells of electronic systems, RMP 32, 179 (1960)
- [10] R van Leeuwen, Density functional approach to the many-body problem: key concepts and exact functionals, Adv Quant Chem 43, 25 (2003)
- [11] Levine I N, Quantum chemistry (Prentice Hall, 2009), 6ed
- [12] Cramer C J, Essentials of computational chemistry: theories and models (Wiley, 2004), 2nd ed
- [13] A primer in density functional theory, ed Fiolhais C, Nogueira F, Marques M, LNP 620 (2003)
- [14] Kohn W, Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, RMP 71, 1253 (1999)
- [15] R Baer, E Livshits, U Salzner, Tuned range-separated hybrids in density functional theory, Annu Rev Phys Chem 61, 85 (2010)
- [16] C Wittig, The Landau-Zener formula, J Phys Chem B 109, 8428 (2005)