

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до практичних занять та самостійної роботи
з дисципліни

**„ОСНОВИ ФІЗИКИ ПОВЕРХНІ ТА
УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ СЕРЕДОВИЩ“**

для студентів спеціальності
176 „Мікро- та наносистемна техніка“,
освітня програма: „Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої“
денної й заочної форм навчання

Методичні вказівки до практичних занять та самостійної роботи з дисципліни „Основи фізики поверхні та ультрадисперсних середовищ“ для студентів спеціальності 176 „Мікро- та наносистемна техніка“ освітня програма: „Мікро- та нанoeлектронні прилади і пристрої“ денної й заочної форм навчання / Укл.: Андрій КОРОТУН, Валентин ПОГОСОВ. – Запоріжжя: Національний університет «Запорізька політехніка», 2024. – 96 с.

Укладачі: Андрій КОРОТУН, проф., канд. фіз.-мат. наук,
Валентин ПОГОСОВ, проф., д-р фіз.-мат. наук

Рецензент: Валерій КУРБАЦЬКИЙ, доц., канд.фіз.-мат. наук

Відповідальний за випуск: Андрій КОРОТУН, проф., канд. фіз.-мат. наук

Затверджено
на засіданні кафедри
інформаційної безпеки та
нанoeлектроніки

Протокол №1
від “ 08 “ серпня 2024 р.

на засіданні НМК ФІБЕК
Протокол №1
від “ 15 “ серпня 2024 р.

ЗМІСТ

Передмова	4
1. Елементи варіаційного числення	5
1.1 Основні формули і визначення.	5
1.1.1. Основна задача варіаційного числення. Рівняння Ейлера для найпростішого функціоналу	5
1.1.2. Функціонали, які залежать від багатьох незалежних функцій та їх похідних.	8
1.1.3. Еквівалентні формулювання отриманих результатів.	10
1.1.4 Варіаційне числення для систем із нескінченим числом сту- пенів вільності	13
1.1.5 Варіаційні похідні.	14
1.2 Приклади розв'язування задач.	16
1.3 Задачі для самостійного розв'язування.	23
2. Теорія збурень.	28
2.1 Основні формули і визначення.	28
2.1.1 Основні рівняння стаціонарної теорії збурень.	28
2.1.2 Невироджений випадок.	31
2.1.3 Вироджений випадок.	33
2.2. Приклади розв'язування задач.	36
2.3 Задачі для самостійного розв'язування.	49
3. Варіаційний метод.	51
3.1 Основні формули і визначення.	51
3.2 Приклади розв'язування задач.	54
3.3 Задачі для самостійного розв'язування.	60
4. Метод функціоналу густини при дослідженні поверхні металу. .	62
4.1 Основні формули і визначення.	62
4.2 Приклади розв'язування задач.	66
4.3 Задачі для самостійного розв'язування.	74
5 Ефект екранування.	75
5.1 Основні формули і визначення.	75
5.1.1 Теорія екранування Томаса – Фермі.	76
5.1.2 Теорія екранування Ліндхарда.	78
5.1.3 Нестационарна теорія Ліндхарда. Діелектрична проникність. .	81
5.2 Приклади розв'язування задач.	82
5.3 Задачі для самостійного розв'язування.	89
Додаток А. Диференціювання функціоналів.	91
Додаток Б Власні функції і власні значення для найбільш пошире- них квантовомеханічних систем	94
Додаток В Деякі інтеграли	96

ПЕРЕДМОВА

Дослідження ультрадисперсного стану речовини, його властивостей, пов'язано з найважливішими практичними застосуваннями в різноманітних областях науки.

В останнє десятиліття стрімко зростає кількість досліджень малих атомних систем і кластерів, властивості яких надзвичайно важливі як з фундаментальної, так і з прикладної точки зору. Ці об'єкти мають особливі фізичні властивості – проміжні між властивостями ізольованих атомів і конденсованого стану. Розуміння і пояснення структурних характеристик кластерів, а також фізики явищ, які виникають в подібних обмежених системах, пов'язано з практичним застосуванням у багатьох галузях науки і техніки, наприклад таких, як фізична електроніка і мікроелектроніка, оптика, магнетизм. Більш того, саме такі дослідження мають наблизити нас до практичної можливості створення матеріалів із заданими властивостями.

Теоретичне вивчення проблем ультрадисперсного стану речовини і процесів в обмежених системах є непростю задачею. Звичайні методи квантової хімії виявляються непридатними для опису кластерів, які містять десятки, сотні, а іноді й тисячі атомів, якщо не вдаватися до істотних наближень і припущень. До малих кластерів незастосовна і макроскопічна термодинаміка, зокрема через неможливість поділу об'ємних і поверхневих властивостей та прояв квантових властивостей. Прогрес у цьому напрямку можливий завдяки розробці теорії, яка враховує ці фактори і має задовільні екстраполяційні властивості.

Дослідження середовищ з дисперсною конденсованою фазою – а це, зазвичай, газоподібні середовища, що містять мікрокрапельки або малі тверді часточки чи частинки ще меншого розміру – кластери, стало одним із актуальних напрямів сучасної нанофізики. Одним з найцікавіших об'єктів такого роду є кластерна плазма (гаряча плазма густої пари металу, холодна пилова плазма астрофізичних об'єктів та ін.). Плазмоподібні середовища цікаві тим, що в них тісно пов'язані теплофізичні й електрофізичні властивості. Часточки можуть отримувати значні заряди, що сильніше зв'язує газоподібну і конденсовану фази, і змінює їхню енергетику. Можливе застосування і заряджених кластерів на зустрічних пучках для термоядерного синтезу.

1 ЕЛЕМЕНТИ ВАРІАЦІЙНОГО ЧИСЛЕННЯ

З метою подальшого розвитку формулювань інтегральних енергетичних варіаційних принципів ознайомимось спочатку з необхідними елементами **варіаційного числення** – розділу математики, який займається дослідженням *екстремальних* властивостей криволінійних інтегралів, що залежать від вибору однієї чи декількох функцій (такі криволінійні інтеграли називають **функціоналами**).

1.1 Основні формули і визначення

1.1.1 Основна задача варіаційного числення. Рівняння Ейлера для найпростішого функціоналу

Найпростіший функціонал – це криволінійний інтеграл виду

$$I = \int_{x_1}^{x_2} F[x, y(x), y'(x)] dx, \quad (1.1)$$

де $y'(x) \equiv \frac{dy}{dx}$; – деяка функція, яка залежить від вибору однієї функції $y(x)$.

Основна задача варіаційного числення у застосуванні до функціонала (1.1) формулюється так: *знайти таку функцію $y(x)$, яка:*

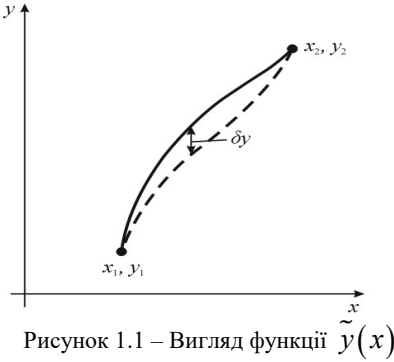
- постачає (забезпечує) функціоналу (1.1) екстремум;
- задовольняє при цьому наступним граничним умовам:

$$\left. \begin{aligned} y(x_1) &= y_1, \\ y(x_2) &= y_2, \end{aligned} \right\}, \quad (1.2)$$

де y_1 і y_2 – наперед задані величини.

Найпростіший шлях розв'язання поставленої задачі такий. Припустимо, що задача вже розв'язана і функція $y(x)$ є шуканим розв'язком. Знайдемо необхідні умови, яким має задовольняти ця функція, щоб функціонал I в (1.1) мав екстремум. Для цього побудуємо нову функцію $\tilde{y}(x)$, „близьку“ до $y(x)$ виду (рис. 1.1)

$$\tilde{y}(x) = y(x) + \alpha \eta(x), \quad (1.3)$$



де $\eta(x)$ – довільна функція, яка задовольняє таким граничним умовам (див. (1.2)) – щоб на межах інтегрування значення y і $\tilde{y}$ співпадали б:

$$\eta(x_1) = \eta(x_2) = 0; \quad (1.4)$$

α – малий чисельний параметр.

Заміняючи в (1.1) $y(x)$ на $\tilde{y}(x)$, отримуємо певну допоміжну функцію $\tilde{I}(\alpha)$ параметру α виду:

$$\tilde{I}(\alpha) = \int_{x_1}^{x_2} \tilde{F}[x, y(x) + \alpha\eta(x), y'(x) + \alpha\eta'(x)] dx. \quad (1.5)$$

Отже, задача звелась до дослідження на екстремум функції однієї змінної $\tilde{I}(\alpha)$ (очевидно, що умова екстремуму для $\tilde{I}(\alpha)$ при $\alpha = 0$ є одночасно і необхідною умовою екстремуму функціоналу (1.1)). Отже, умову екстремуму $\tilde{I}(\alpha)$ при $\alpha = 0$ запишемо у вигляді

$$\left(\frac{d\tilde{I}}{d\alpha} \right)_{\alpha=0} = 0.$$

Обчислимо тепер похідну $\frac{d\tilde{I}}{d\alpha}$ від (1.5), використовуючи відоме з математичного аналізу правило диференціювання означеного інтеграла за параметром

$$\frac{d}{d\alpha} \left(\int_{x_1}^{x_2} f(x, \alpha) dx \right) = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{df}{d\alpha} \right) dx.$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\tilde{I}}{d\alpha} &= \frac{d}{d\alpha} \left(\int_{x_1}^{x_2} \tilde{F} \left[x, \tilde{y}(x), \tilde{y}'(x) \right] dx \right) = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{d\tilde{F}}{d\alpha} \right) dx = \\
&= \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}} \eta(x) + \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}'} \eta'(x) \right) dx.
\end{aligned} \tag{1.6}$$

Зінтегрувавши другий інтеграл у правій частині (1.6) по частинам, отримуємо з урахуванням граничних умов (1.4):

$$\begin{aligned}
\int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}'} \eta'(x) dx &= \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}'} \eta'(x) \Big|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}'} \right) \eta(x) dx = \\
&= - \int_{x_1}^{x_2} \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}'} \right) \eta(x) dx.
\end{aligned} \tag{1.7}$$

З урахуванням (1.7) перепишемо вираз (1.6) у вигляді

$$\frac{d\tilde{I}}{d\alpha} = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}} - \frac{d}{dx} \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}'} \right) \eta(x) dx.$$

Отже, умова екстремуму $\tilde{I}(\alpha)$, а, отже, й I набуває вигляду

$$\left(\frac{d\tilde{I}}{d\alpha} \right)_{\alpha=0} = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial y'} \right) \eta(x) dx = 0. \tag{1.8}$$

Записуючи (1.8), ми врахували, що $\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}} \right)_{\alpha=0} = \frac{\partial F}{\partial y}$,

$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}'} \right)_{\alpha=0} = \frac{\partial F}{\partial y'}$. Оскільки $\eta(x)$ – довільна функція, то рівність (1.8)

справедлива лише тоді, коли коефіцієнт, що стоїть перед $\eta(x)$ в підінтегральному виразі, тотожно дорівнює нулю, тобто коли справедлива умова:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) - \frac{\partial F}{\partial y} = 0. \tag{1.9}$$

Диференційне рівняння (1.9) називають **рівнянням Ейлера** для найпростішого функціонала. Оскільки функція $F(x, y, y')$ містить першу похідну y' , то ліва частина (1.9) міститиме другу похідну $y'' = \frac{d^2 y}{dx^2}$. Тому рівняння Ейлера є звичайним диференціальним рівнянням другого порядку відносно шуканої функції $y(x)$. Отже, загальний розв'язок рівняння (1.9) містить дві довільних сталих, які визначають за допомогою граничних умов (1.2).

Отже, ми довели, що функція $y(x)$, яка реалізує екстремум функціонала (1.1), має задовольняти рівнянню Ейлера (1.9). Її й слід знаходити як розв'язок рівняння Ейлера.

1.1.2 Функціонали, які залежать від багатьох незалежних функцій та їх похідних

Узагальнимо отримані результати для функціоналу

$$I = \int_{x_1}^{x_2} F[x; y_1(x), \dots, y_s(x); y'_1(x), \dots, y'_s(x)] dx, \quad (1.10)$$

який залежить від s незалежних функцій $y_i(x)$ та їх похідних

$$y'_i(x) = \frac{dy_i}{dx} \quad (i = 1, 2, \dots, s).$$

Основна задача варіаційного числення у застосуванні до функціонала (1.10) формулюється так: знайти такий набір функцій $y_1, y_2, \dots, y_s$, які:

- реалізують (забезпечують) функціоналу (1.10) екстремум;
- задовольняють при цьому наступним граничним умовам:

$$\left. \begin{aligned} y_i(x_1) &= y_{i1}, \\ y_i(x_2) &= y_{i2}, \\ (i &= 1, 2, \dots, s), \end{aligned} \right\} \quad (1.11)$$

де y_{i1} і y_{i2} – наперед задані величини.

За аналогією з вищенаведеним, будуюмо функції $\tilde{y}_i(x)$, близькі до $y_i(x)$:

$$\tilde{y}_i(x) = y_i(x) + \alpha_i \eta_i(x), \quad (1.12)$$

де $\eta_i(x)$ – довільні функції, які задовольняють таким граничним умовам:

$$\tilde{I}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_s); \quad (1.13)$$

α – малі чисельні параметри.

Зводимо нашу задачу до відшукування екстремуму функції $\tilde{I}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_s)$:

$$\begin{aligned} \tilde{I}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_s) &= \int_{x_1}^{x_2} \tilde{F}[x; \tilde{y}_1(x), \dots, \tilde{y}_s(x); \tilde{y}'_1(x), \dots, \tilde{y}'_s(x)] dx = \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \tilde{F}[x; y_1 + \alpha_1 \eta_1, \dots, y_s + \alpha_s \eta_s; y'_1 + \alpha_1 \eta'_1, \dots, y'_s + \alpha_s \eta'_s] dx \end{aligned} \quad (1.14)$$

Умову екстремуму (1.14) за необхідних для нас значень параметрів $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_s$ запишемо у вигляді

$$\left(\frac{d\tilde{I}}{d\alpha} \right)_{\alpha=0} = 0, \quad (1.15)$$

де уведемо позначення $\alpha \equiv \{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_s\}$.

Помноживши кожну i -ту рівність (1.15) на відповідні α_i і додаючи отримані результати почленно, знайдемо еквівалентний запис умови екстремуму у вигляді одного рівняння

$$\sum_{i=1}^s \alpha_i \left(\frac{d\tilde{I}}{d\alpha_i} \right)_{\alpha=0} = 0. \quad (1.16)$$

Підставляючи в (1.16) вираз (1.14) та використовуючи правило диференціювання інтеграла за параметром, отримуємо

$$\sum_{i=1}^s \alpha_i \left(\frac{d\tilde{I}}{d\alpha_i} \right)_{\alpha=0} = \int_{x_1}^{x_2} \sum_{i=1}^s \alpha_i \left(\frac{d\tilde{F}}{d\alpha_i} \right)_{\alpha=0} dx = 0. \quad (1.17)$$

Для підінтегральної функції в (1.17) маємо

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^s \alpha_i \left(\frac{d\tilde{F}}{d\alpha_i} \right)_{\alpha=0} &= \sum_{i=1}^s \alpha_i \left[\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}_i} \eta_i(x) + \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}_i'} \eta_i'(x) \right] = \\ &= \sum_{i=1}^s \alpha_i \left(\frac{\partial F}{\partial y_i} \eta_i(x) + \frac{\partial F}{\partial y_i'} \eta_i'(x) \right)\end{aligned}\quad (1.18)$$

Підставляючи (1.18) в (1.17) та інтегруючи другу групу інтегралів по частинам з урахуванням граничних умов (1.13), отримаємо:

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^s \alpha_i \left(\frac{\partial \tilde{I}}{\partial \alpha_i} \right)_{\alpha=0} &= \int_{x_1}^{x_2} \sum_{i=1}^s \alpha_i \left(\frac{\partial F}{\partial y_i} \eta_i(x) + \frac{\partial F}{\partial y_i'} \eta_i'(x) \right) dx = \\ &= \sum_{i=1}^s \alpha_i \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{\partial F}{\partial y_i} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y_i'} \right) \right] \eta_i(x) dx = 0\end{aligned}\quad (1.19)$$

В силу довільності функцій $\eta_i(x)$ рівність (1.19) виконується лише тоді, коли вирази в квадратних дужках дорівнюють нулю, тобто ми приходимо до висновку, що *функції $y_i(x)$, які реалізують екстремум функціонала (1.10), мають задовольняти системі рівнянь Ейлера*

$$\begin{aligned}\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y_i'} \right) - \frac{\partial F}{\partial y_i} &= 0, \\ i &= 1, 2, \dots, s.\end{aligned}\quad (1.20)$$

1.1.3 Еквівалентні формулювання отриманих результатів

Отримані результати розв'язку основної варіаційної задачі можна сформулювати в іншому еквівалентному вигляді, якщо скористатися поняттями варіації функції та варіації функціоналу.

Під **варіацією** δy функції однієї змінної $y(x)$ розуміють такий її малий приріст δy , який не пов'язаний зі зміною аргументу x ($x = \text{Const}$), а зумовлений варіюванням (змінною) самої функції, тобто переходом від функції $y(x)$ до близької до неї функції $y'(x) = y(x) + \delta y(x)$.

Виходячи з вищесказаного, дамо таке означення варіації $\delta y_i(x)$ функцій $y_i(x)$ з урахуванням (1.12):

$$\delta y_i(x) = \tilde{y}_i(x) - y_i(x) = \alpha_i \eta_i(x), \quad (1.21)$$

$$(i = 1, 2, \dots, s).$$

Варіювання будь-якої функції $y_i(x)$ призводить до варіювання її похідної $y'_i(x)$. Варіацію похідної $\delta y'_i(x) = \delta \left(\frac{dy_i}{dx} \right)$ згідно $\tilde{y}'_i(x) = y'_i(x) + \alpha_i \eta'_i(x)$ визначимо з виразу:

$$\delta y'_i(x) = \tilde{y}'_i(x) - y'_i(x) = \alpha_i \eta'_i(x), \quad (1.22)$$

$$(i = 1, 2, \dots, s).$$

З порівняння (1.21) і (1.22) отримуємо важливе правило обчислення варіацій: *операції варіювання і диференціювання між собою комутативні*, тобто

$$\delta \left(\frac{dy_i}{dx} \right) = \frac{d}{dx} (\delta y_i). \quad (1.23)$$

Дійсно, диференціюючи по x (1.21) і порівнюючи результат з (1.22), отримуємо (1.23).

У результаті варіювання функцій $y_i(x)$ та їх похідних $y'_i(x)$ отримує приріст і будь-яка функція виду $F(x; y_1, \dots, y_s; y'_1, \dots, y'_s)$. Варіацією δF функції F називають лінійну по відношенню до $\delta y_i(x)$ і $\delta y'_i(x)$ частину приросту $(\tilde{F} - F)$ цієї функції, тобто

$$\delta F = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial F}{\partial y_i} \delta y_i + \frac{\partial F}{\partial y'_i} \delta y'_i \right). \quad (1.24)$$

Примітка. Для отримання правої частини (1.24) необхідно функцію $\tilde{F}$ розвинути в ряд за величинами δy_i та $\delta y'_i$ і для повного приросту $(\tilde{F} - F)$ обмежитися першими неznикаючими доданками.

З урахуванням визначень (1.21) – (1.22) $\tilde{F}$ з (1.14) запишемо у вигляді

$$\begin{aligned} \tilde{F} &= \tilde{F}(x; \tilde{y}_1, \dots, \tilde{y}_s; \tilde{y}'_1, \dots, \tilde{y}'_s) = \\ &= \tilde{F}(x; y_1 + \delta y_1, \dots, y_s + \delta y_s; y'_1 + \delta y'_1, \dots, y'_s + \delta y'_s). \end{aligned}$$

Праві частини рівностей (1.24) і (1.18) виявляються рівними, тому отримуємо формулу

$$\delta F = \sum_{i=1}^s \alpha_i \left(\frac{d\tilde{F}}{d\alpha_i} \right)_{\alpha=0}, \quad (1.25)$$

яка дає еквівалентне визначення варіації функції F .

За аналогією до визначення (1.25) дамо визначення варіації функціонала (1.10), яку позначимо через δI і визначимо за формулою

$$\delta I \equiv \sum_{i=1}^s \alpha_i \left(\frac{d\tilde{I}}{d\alpha_i} \right)_{\alpha=0}. \quad (1.26)$$

Визначення (1.26) дозволяє записати (1.19) у вигляді

$$\delta I = \sum_{i=1}^s \alpha_i \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{\partial F}{\partial y_i} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'_i} \right) \right] \delta y_i dx = 0. \quad (1.27)$$

Тим самим ми отримали інше (еквівалентне) формулювання отриманих результатів розв'язку основної варіаційної задачі: функції $y_i(x)$ ($i=1, 2, \dots, s$), які забезпечують екстремум функціоналу (1.10), мають обертати в нуль варіацію функціоналу δI . З (1.27) видно, що це твердження рівносильне вимозі (1.20), тобто рівнянням Ейлера.

Дійсно, оскільки функції $y_i(x)$ незалежні, то й їхні варіації $\delta y_i(x)$ також незалежні, а отже, довільні. Саме в силу цієї довільності рівність $\delta I = 0$ має місце лише при виконанні рівнянь Ейлера (1.20).

Визначення (1.25) і (1.26) дозволяють „витягти“ з (1.17) важливе правило: *операції варіювання та інтегрування комутативні між собою*, тобто

$$\delta \left(\int_{x_1}^{x_2} F dx \right) = \int_{x_1}^{x_2} \delta F dx. \quad (1.28)$$

Примітка. Аналогічно до визначення варіації функції δF формулою (1.24) можна дати інше (еквівалентне (1.24)) формулювання визначення варіації функціоналу: варіацією δI функціоналу (1.10) називають лінійну (головну) частину приросту

$$\tilde{I} - I = \int_{x_1}^{x_2} (\tilde{F} - F) dx, \quad (1.29)$$

який отримує функціонал I через варіації $y_i(x)$ та $y'_i(x)$ у підінтегральному виразі.

Для отримання явного вигляду виразу для δI розвинемо $\tilde{F}$ в (1.29) у ряд за степенями $\delta y_i(x)$ і $\delta y'_i(x)$, та обмежимося в цьому розвиненні членами першого порядку малості (тим самим отримаємо лінійну частину $\tilde{I} - I$):

$$\begin{aligned} \delta I &= \int_{x_1}^{x_2} \left[F + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}_i} \right)_{\delta y=0} \delta y_i + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}'_i} \right)_{\delta y=0} \delta y'_i - F \right] dx = \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \left[\sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}_i} \right)_{\delta y=0} \delta y_i + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \tilde{y}'_i} \right)_{\delta y=0} \delta y'_i \right] dx. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Враховуючи визначення функціоналу варіації δF (1.24) і (1.25) дійдемо висновку, що визначення варіації функціоналу (1.30) еквівалентне визначенню (1.26). Зауважимо, що визначення (1.30) з урахуванням (1.24) фактично співпадає з властивістю операції варіювання.

У подальшому, з метою скорочення запису, функціонали позначатимемо так:

$$I[y] \equiv \int_{x_1}^{x_2} F[x, y(x), y'(x)] dx. \quad (1.31)$$

1.1.4 Варіаційне числення для систем із нескінченим числом ступенів вільності

У теорії полів довільної природи функціонали і варіаційне числення відіграють таку ж важливу роль, як динамічні функції та диференціальне числення в класичній механіці (теорії систем зі скінченим числом ступенів вільності). Прикладами функціоналів є: кінетична енергія рідини K , її повний імпульс P , повна маса M . Ці фізично важливі величини характеризують неперервну гідродинамічну систему в цілому і можуть бути записані як об'ємні інтеграли

$$K(\rho, v) = \frac{1}{2} \int_V \rho v^2 dV, \quad P = \int_V \rho v dV, \quad M = \int_V \rho dV,$$

де змінні $\rho(r, t)$ і $v(r, t)$ – поля, що характеризують розподіл густини та гідродинамічної швидкості, а інтегрування поширюється на весь об'єм V , зайнятий рідиною

Для неперервно-польових моделей достатньо типовими є локально-польові функціонали. У випадку одновимірного скалярного поля $u(x)$ такий функціонал має вигляд

$$I[u] = \int h(x, u, u^{(1)}, u^{(2)}, \dots, u^{(k)}) dx, \quad (1.32)$$

де густина функціонала h – функція, яка залежить від аргументу x , польової змінної u та її похідних $u^{(k)} \equiv \frac{\partial u^s}{\partial x^s}$ ($s=1, \dots, k < \infty$). У більш загальному випадку h може бути функцією векторного аргументу $\mathbf{r}$, сукупності польових змінних та їх похідних кінцевого порядку відносно $\mathbf{r}$.

Часто виникає необхідність розглядати більш складні функціональні об'єкти, прикладом яких є величина

$$\Phi[u; x] = \int B(x, x') u(x') dx', \quad (1.33)$$

де $B(x, x')$ – задана функція двох змінних.

Позначення $\Phi[u; x]$ припускає, що величина (1.33) не лише володіє функціональною залежністю від u , а й являється функцією аргументу x . Найпростіший функціонал даного типу – значення функції $u(x')$ у точці $x = x'$ – може бути реалізований за допомогою δ -функції. Вважаючи в (1.33) $B(x, x') = \delta(x - x')$, отримуємо

$$u(x) = \int \delta(x - x') u(x') dx'.$$

1.1.5 Варіаційні похідні

При роботі з функціоналами корисним є поняття варіаційної (або функціональної) похідної. Спочатку розглянемо функціонал $I[y]$, що залежить від функції $y(x)$, де аргумент x може бути багатовимірним.

Варіація функціонала (лінійна частина його приросту при заміні $y(x) \rightarrow y(x) + \delta y(x)$) має вигляд

$$\delta I = \int dx \Phi(x) \delta y(x).$$

Функцію $\Phi(x)$ називають *варіаційною (функціональною) похідною* в точці x та позначають

$$\boxed{\Phi(x) \equiv \frac{\delta I[y]}{\delta y(x)}}. \quad (1.34)$$

Примітки:

➤ сенс варіаційної похідної полягає в тому, що вона визначає варіацію функціонала у випадку, коли δy зосереджена в околі x ;

➤ якщо $I[y]$ – деякий функціонал, то умова його екстремуму має вигляд

$$\frac{\delta I[y]}{\delta y(x)} = 0; \quad (1.35)$$

➤ багато властивостей варіаційних похідних цілком аналогічні властивостям звичайних похідних. Наприклад, якщо функціонал залежить від декількох функцій, тобто $I = I[y_1, y_2, \dots, y_k]$, то його варіація має вигляд

$$\delta I = \int dx \left(\frac{\delta I}{\delta y_1(x)} \delta y_1(x) + \frac{\delta I}{\delta y_2(x)} \delta y_2(x) + \dots \frac{\delta I}{\delta y_k(x)} \delta y_k(x) \right);$$

➤ можна ввести варіаційні похідні вищих порядків по аналогії зі звичайними похідними. Наприклад, *друга варіаційна похідна* визначається як

$$\frac{\delta^2 I[y]}{\delta y(x) \delta y(z)} = \frac{\delta}{\delta y(x)} \left(\frac{\delta I[y]}{\delta y(z)} \right). \quad (1.36)$$

Для других варіаційних похідних справедливе співвідношення

$$\frac{\delta^2 I[y]}{\delta y(x) \delta y(z)} = \frac{\delta^2 I[y]}{\delta y(z) \delta y(x)}, \quad (1.37)$$

аналогічне добре відомому для звичайних похідних.

1.2 Приклади розв'язування задач

Приклад 1.2.1. Знайдіть екстремалі¹ задачі

$$I[y] = \int_0^{\frac{\pi}{2}} [y'^2 - y^2] dx, \quad y(0) = 0, \quad y\left(\frac{\pi}{2}\right) = 1.$$

Розв'язок

Рівняння Ейлера має вигляд:

$$y'' + y = 0;$$

його загальним розв'язком є функція

$$y = C_1 \cos x + C_2 \sin x.$$

Використовуючи граничні умови, отримуємо:

$$C_1 = 0, \quad C_2 = 1.$$

Отже, екстремум може досягатися лише на кривій

$$y = \sin x.$$

Відповідь: $y = \sin x$.

Приклад 1.2.2. Знайдіть мінімальну відстань між двома точками на площині (x, y) .

Розв'язок

Як відомо, елемент відстані в просторі дорівнює

$$ds = \sqrt{(dx)^2 + (dy)^2} = \sqrt{1 + y'^2} dx.$$

Повну відстань l можна записати як

$$l = \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} ds = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1 + y'^2} dx.$$

З порівняння останнього виразу з рівнянням (1.1) випливає, що

$$F[x, y(x), y'(x)] = \sqrt{1 + y'^2}.$$

Підставляючи функцію F в рівняння Ейлера (1.9), отримаємо

$$-\frac{d}{dx} \left[\frac{y'}{\sqrt{1 + y'^2}} \right] = 0,$$

¹ Екстремалами називають інтегральні криві $y = y(x, C_1, C_2)$ рівняння Ейлера (1.9); функціонал може досягати екстремуму лише на екстремалах

або

$$\frac{1}{\sqrt{1+y'^2}} = C = \text{const}.$$

Ця умова виконується, якщо $y' = a = \text{const}$, звідси

$$y = ax + b,$$

тобто ми отримали рівняння прямої лінії. Сталі a і b обирають так, щоб лінія проходила через задані точки (x_1, y_1) і (x_2, y_2) .

Отже, рівняння Ейлера передбачає, що мінімальна відстань між двома фіксованими точками – пряма лінія.

Відповідь: пряма лінія $y = ax + b$.

Приклад 1.2.3. Знайдіть криву із заданими граничними точками, від обертання якої навколо осі абсцис утворюється поверхня мінімальної площі (рис. 1.2).

Розв'язок

Як відомо, площа поверхні обертання дорівнює

$$dS = 2\pi y ds = 2\pi y \sqrt{1+y'^2} dx,$$

тоді

$$S = 2\pi \int_{x_1}^{x_2} y \sqrt{1+y'^2} dx$$

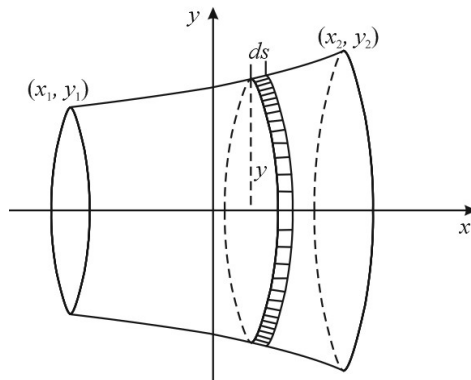


Рисунок 1.2 – Поверхня обертання

Опускаючи множник 2π , запишемо

$$F[x, y(x), y'(x)] = y \sqrt{1+y'^2}.$$

Оскільки підінтегральна функція залежить лише від y і y' , то перший інтеграл рівняння Ейлера матиме вигляд

$$F - y'F_{y'} = C_1,$$

або, в даному випадку

$$y\sqrt{1+y'^2} - \frac{yy'}{\sqrt{1+y'^2}} = C_1.$$

Після спрощень отримуємо

$$\frac{y}{\sqrt{1+y'^2}} = C_1.$$

Простіше за все це рівняння інтегрується підстановкою $y' = \operatorname{sh} t$.

Тоді

$$y = C_1 \operatorname{ch} t,$$

$$\text{а} \quad dx = \frac{dy}{y'} = \frac{C_1 \operatorname{sh} t \, dt}{\operatorname{sh} t} = C_1 dt; \quad x = C_1 t + C_2.$$

Отже, шукана поверхня утворюється обертанням лінії, рівняння якої в параметричній формі має вигляд

$$x = C_1 t + C_2,$$

$$y = C_1 \operatorname{ch} t.$$

Виключаючи параметр t , матимемо

$$y = C_1 \operatorname{ch} \frac{x - C_2}{C_1},$$

тобто сімейство ланцюгових ліній, від обертання яких утворюються поверхні, які називають *катеноїдами*. Сталі C_1 і C_2 визначаємо з умови проходження шуканої лінії через задані граничні умови (в залежності від положення точок (x_1, y_1) і (x_2, y_2) може існувати один або два розв'язки, або не існувати жодного розв'язку).

$$\text{Відповідь: } y = C_1 \operatorname{ch} \frac{x - C_2}{C_1}.$$

Приклад 1.2.4. Задача про брахістохрону.

Знайдіть криву, яка з'єднує задані точки $(0, 0)$ і (x_1, y_1) при русі вздовж якої матеріальна точка скотиться з точки $(0, 0)$ у точку (x_1, y_1) за мінімальний час (тертям і опором середовища нехтуємо).

Розв'язок

Швидкість руху матеріальної точки дорівнює

$$v = \frac{ds}{dt} = \sqrt{2gy},$$

звідки знаходимо час, що затрачується на переміщення точки з положення $(0, 0)$ в положення (x_1, y_1) :

$$t[y] = \frac{1}{\sqrt{2g}} \int_0^{x_1} \frac{\sqrt{1+y'^2}}{\sqrt{y}} dx; \quad y(0) = 0, \quad y(x_1) = y_1.$$

Оскільки цей функціонал також належить до найпростішого виду і його підінтегральна функція не містить явно x , то рівняння Ейлера має перший інтеграл

$$F - y'F'_y = C,$$

або в даному випадку

$$\frac{\sqrt{1+y'^2}}{\sqrt{y}} - \frac{y'^2}{\sqrt{y(1+y'^2)}} = C,$$

звідки після спрощень матимемо

$$\frac{1}{\sqrt{y(1+y'^2)}} = C \quad \text{або} \quad y(1+y'^2) = C_1.$$

Уведемо параметр t , вважаючи, що $y' = \operatorname{ctg} t$, тоді отримаємо:

$$y = \frac{C_1}{1 + \operatorname{ctg}^2 t} = C_1 \sin^2 t = \frac{C_1}{2} (1 - \cos 2t);$$

$$dx = \frac{dy}{y'} = \frac{2C_1 \sin t \cos t dt}{\operatorname{ctg} t} = 2C_1 \sin^2 t dt = C_1 (1 - \cos 2t);$$

$$x = C_1 \left(t - \frac{\sin 2t}{2} \right) + C_2 = \frac{C_1}{2} (2t - \sin 2t) + C_2.$$

Отже, в параметричній формі рівняння шуканої лінії має вигляд

$$x - C_2 = \frac{C_1}{2}(2t - \sin 2t), \quad y = \frac{C_1}{2}(1 - \cos 2t).$$

Якщо перетворити параметр підстановкою $2t = t_1$ і взяти до уваги, що $C_2 = 0$, оскільки при $y = 0$ $x = 0$, то отримаємо рівняння сімейства циклоїд у звичайній формі:

$$\begin{aligned} x &= \frac{C_1}{2}(t_1 - \sin t_1), \\ y &= \frac{C_1}{2}(1 - \cos t_1), \end{aligned}$$

де $\frac{C_1}{2}$ – радіус кола, що котиться, який визначається з умови проходження циклоїди через точку (x_1, y_1) . Отже, брахістохроною є циклоїда.

$$\text{Відповідь: } x = \frac{C_1}{2}(t_1 - \sin t_1); \quad y = \frac{C_1}{2}(1 - \cos t_1).$$

Приклад 1.2.5. Виходячи з принципу найменшої дії, визначте траєкторію руху матеріальної точки одиничної маси під дією сили тяжіння.

Розв'язок

Спрямуємо вісь OY вгору, тоді потенціал сили тяжіння

$$U = -gy. \quad (1)$$

Згідно з принципом найменшої дії на траєкторії l руху інтеграл дії

$$\int_l \sqrt{2(U + h)} ds \rightarrow \min. \quad (2)$$

Отже, траєкторія точки буде екстремаллю функціонала (2). Якщо підставити (1) в (2), отримаємо

$$J = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2(h - gy)} \sqrt{1 + y'^2} dx. \quad (3)$$

Рівняння Гамільтона – Якобі має вигляд

$$\frac{\partial W}{\partial x} - \sqrt{2h - 2gy - \left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)^2} = 0$$

або

$$\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)^2 = 2(h - gy).$$

Його повний інтеграл

$$W = Ax + \int \sqrt{2h - 2gy - A^2} dy = Ax - \frac{1}{3g} (2h - 2gy - A^2)^{\frac{3}{2}} + B,$$

де A, B – константи.

Отже, екстремалі функціонала (3) задовольняють рівняння

$$x + \frac{A}{g} \sqrt{2h - 2gy - A^2} = C,$$

звідки

$$y = \frac{h}{g} - \frac{A^2}{2g} - \frac{g}{2A^2} (x - C)^2,$$

де A, C – константи.

Якщо екстремалі проходять через початок координат, то $y(0) = 0$, і рівняння набуває вигляду

$$y = -\frac{g}{2A^2} x^2 + \frac{\sqrt{2h - A^2}}{A} x.$$

Відповідь: траєкторія руху матеріальної точки описується одно-

параметричною множиною парабол $y = -\frac{g}{2A^2} x^2 + \frac{\sqrt{2h - A^2}}{A} x$.

Приклад 1.2.6. Обчисліть варіаційні похідні для комплексної функції

$y(x)$:

$$\text{а) } \frac{\delta I}{\delta y^*(x)}; \quad \text{б) } \frac{\delta^2 I}{\delta y^*(x) \delta y(x')}; \quad \text{в) } \frac{\delta^2 I}{\delta y^*(x) \delta y^*(x')},$$

$$\text{якщо} \quad I[y] = \int |y(x)|^2 dx.$$

Розв'язок

Внаслідок того, що $I[y] = \int y^* y dx$, маємо

$$I[y + \delta y] = \int (y + \delta y)^* (y + \delta y) dx = \int \left(y^* y + y^* \delta y + y \delta y^* + |\delta y|^2 \right) dx$$

і

$$\delta I = I[y + \delta y] - I[y] = \int \left(y^* \delta y + y \delta y^* + |\delta y|^2 \right) dx.$$

Тоді

$$\frac{\delta I}{\delta y^*(x)} = y(x). \quad (1)$$

$$\frac{\delta^2 I}{\delta y^*(x) \delta y(x')} = \frac{\delta}{\delta y^*(x)} \left[\frac{\delta I}{\delta y(x')} \right] = \frac{\delta y^*(x')}{\delta y^*(x)} = \delta(x - x'); \quad (2)$$

$$\frac{\delta^2 I}{\delta y^*(x) \delta y^*(x')} = \frac{\delta}{\delta y^*(x)} \left[\frac{\delta I}{\delta y^*(x')} \right] = \frac{\delta y(x')}{\delta y^*(x)} = 0. \quad (3)$$

Відповідь: $\frac{\delta I}{\delta y^*(x)} = y(x); \quad \frac{\delta^2 I}{\delta y^*(x) \delta y(x')} = \delta(x - x');$

$$\frac{\delta^2 I}{\delta y^*(x) \delta y^*(x')} = 0.$$

Приклад 1.2.7. Нехай $\psi_1(q)$ і $\psi_2(q)$ – дві одноелектронних функції, де $q = (\mathbf{r}, \sigma)$. Знайдіть варіаційні похідні:

$$\frac{\delta \mathcal{J}_{\text{кул}}}{\delta \psi_1^*(q_1)}, \quad \frac{\delta \mathcal{J}_{\text{кул}}}{\delta \psi_2^*(q_2)}$$

кулонівського інтеграла

$$\mathcal{J}_{\text{кул}} = \int d^3 \mathbf{r}_1 \int d^3 \mathbf{r}_2 \frac{\varrho_1(\mathbf{r}_1) \varrho_2(\mathbf{r}_2)}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$

де $\varrho_i(\mathbf{r}) = -e \sum_{\sigma} |\psi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2, \quad i = 1, 2.$

Розв'язок

Кулонівський інтеграл

$$\mathcal{J}_{\text{кул}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3 \mathbf{r}_1 \int d^3 \mathbf{r}_2 \frac{\sum_{\sigma} |\psi_1(q_1)|^2 |\psi_2(q_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

Його варіації мають вигляд:

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{J}_{\text{кул}_1} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \frac{\sum_{\sigma} (\psi_1 + \delta\psi_1)^* (\psi_1 + \delta\psi_1) |\psi_2(q_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \frac{\sum_{\sigma} (\psi_1^* \psi_1 + \psi_1^* \delta\psi_1 + \psi_1 \delta\psi_1^* + \delta\psi_1 \delta\psi_1^*) |\psi_2(q_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}; \\
\delta\mathcal{J}_{\text{кул}_2} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \frac{\sum_{\sigma} |\psi_1(q_1)|^2 (\psi_2 + \delta\psi_2)^* (\psi_2 + \delta\psi_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \frac{\sum_{\sigma} |\psi_1(q_1)|^2 (\psi_2^* \psi_2 + \psi_2^* \delta\psi_2 + \psi_2 \delta\psi_2^* + \delta\psi_2 \delta\psi_2^*)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.
\end{aligned}$$

Тоді варіаційні похідні

$$\frac{\delta\mathcal{J}_{\text{кул}_1}}{\delta\psi_1^*(q_1)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi_1(q_1)| |\psi_2(q_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dq_2;$$

$$\frac{\delta\mathcal{J}_{\text{кул}_2}}{\delta\psi_2^*(q_2)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi_1(q_1)|^2 |\psi_2(q_2)|}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dq_1.$$

Відповідь: $\frac{\delta\mathcal{J}_{\text{кул}_1}}{\delta\psi_1^*(q_1)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi_1(q_1)| |\psi_2(q_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dq_2;$

$$\frac{\delta\mathcal{J}_{\text{кул}_2}}{\delta\psi_2^*(q_2)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi_1(q_1)|^2 |\psi_2(q_2)|}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dq_1.$$

1.3 Задачі для самостійного розв'язування

1.3.1. Знайдіть екстремалі задачі (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Вихідні дані для задачі 1

№ варіанту	$I[y]$	Граничні умови
1	$\int_0^1 [y'^2 + 2x^4 y' + 4xy] dx$	$y(0) = 0,$ $y(1) = 0.$

№ варіанту	$I[y]$	Граничні умови
2	$\int_0^1 [y'^2 + 12xy] dx$	$y(0) = 0,$ $y(1) = 0.$
3	$\int_a^b [xy'^2 + y] dx$	$y(a) = y_a,$ $y(b) = y_b.$
4	$\int_1^2 \frac{\sqrt{1+y'^2}}{x} dx$	$y(1) = 0,$ $y(2) = 2.$
5	$\int_0^{\frac{\pi}{2}} [y'^2 + 2xyy'] dx$	$y(0) = 1,$ $y\left(\frac{\pi}{2}\right) = -1.$
6	$\int_a^b [xy + y^2 - 2y^2 y'] dx$	$y(a) = 1,$ $y(b) = 2.$
7	$\int_0^1 [y'^2 + xy] dx$	$y(0) = 0,$ $y(1) = 0.$
8	$\int_1^e xy'^2 dx$	$y(1) = 0,$ $y(e) = 1.$
9	$\int_0^{\frac{4}{3}} \frac{y}{y'^2} dx$	$y(0) = 1,$ $y\left(\frac{4}{3}\right) = \frac{1}{9}.$
10	$\int_0^{\frac{\pi}{2}} [y'^2 - y^2 + 4y \cos x] dx$	$y(0) = 0,$ $y\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0.$
11	$\int_0^{\frac{1}{2}} \frac{\sqrt{1+y'^2}}{y} dx$	$y(0) = 1,$ $y\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{3}}{2}.$
12	$\int_0^3 \left(\frac{x+2y}{x^2+y^2} - \frac{2x-y}{x^2+y^2} y' \right) dx$	$y(0) = 1,$ $y(3) = 2.$

№ варіанту	$I[y]$	Граничні умови
13	$\int_2^7 (\cos x + 3x^2 y + (x^3 - y^3) y') dx$	$y(2) = 3,$ $y(7) = 0.$
14	$\int_{-1}^1 (xy' + y'^2) dx$	$y(-1) = 1,$ $y(1) = 0.$
15	$\int_0^1 [y'^2 + (12x - 6)y] dx$	$y'(0) = 0,$ $y'(1) = 0.$

- 1.3.2. Під дією сили тяжіння частинка без тертя ковзає по циклоїді, заданої формулами:

$$x = c(\theta + \sin \theta),$$

$$y = c(1 - \cos \theta).$$

Покажіть, що час, який частинка витрачає на весь шлях від вихідної точки до початку координат, дорівнює $\tau = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{c}{g}}$ і не залежить від положення вихідної точки на кривій ($0 < \theta \leq \pi$).

- 1.3.3. Для частинки з кінетичною енергією $T = \frac{m\dot{x}^2}{2}$ і потенціальною енергією $U(x)$ запишіть лагранжیان і отримайте рівняння у формі Лагранжа.

Вказівка. Вважайте, що сила задана за допомогою від'ємного градієнта потенціальної енергії:

$$F(x) = -\frac{dU(x)}{dx}.$$

- 1.3.4. Отримайте рівняння в формі Лагранжа для частинки, яка рухається в циліндричній системі координат у площині $z=0$. Кінетична енергія частинки $T = \frac{m}{2}(\dot{\rho}^2 + \rho^2 \dot{\varphi}^2)$, а потенціальна дорівнює нулю.

- 1.3.5. Якщо замкнену просторову криву з дроту устроїти в мильний розчин, а потім вийняти, то утворена при цьому під дією

сил поверхневого натягу плівка має мінімальну площу. Знайдіть диференціальне рівняння такої поверхні.

- 1.3.6. Відшукуйте екстремалі функціоналів (табл. 1.2, n – номер за списком).

Таблиця 1.2 – Вихідні дані для задачі 6

№ варіанту	$I[y]$	Граничні умови
1	$\int_{-1}^0 [12xy - y'^2] dx$	$y(-1) = n,$ $y(0) = 2n - 1.$
2	$\int_0^{\pi} [4y \cos x + y'^2 - y^2] dx$	$y(0) = n - 1,$ $y(\pi) = 1 - n.$
3	$\int_n^{2n-1} [xy^2 - y] dx$	$y(n) = \frac{1}{2},$ $y(2n-1) = \frac{1}{2}.$
4	$\int_{n-1}^{n+1} [2xy + (x^2 + e^y) y'] dx$	$y(n-1) = 0,$ $y(n+1) = 1.$
5	$2\pi \int_n^{n+1} y \sqrt{1 + y'^2} dx$	$y(n) = 2n,$ $y(n+1) = 2n + 1.$
6	$\int_{-1}^1 \left(2xy_1 - y_1'^2 + \frac{y_2'^3}{3} \right) dx$	$y_1(1) = n, y_1(-1) = 2n$ $y_2(1) = n + 1, y_2(-1) = 2n + 1.$
7	$\int_0^{\frac{\pi}{4}} (16y^2 - y'^2 + x^2) dx$	$y(0) = n, y'(0) = 2(n+1),$ $y\left(\frac{\pi}{4}\right) = n + 2, y'\left(\frac{\pi}{4}\right) = 2(n +$

- 1.3.7. Виведіть диференціальне рівняння вільних коливань струни.
 1.3.8. Виведіть диференціальне рівняння коливань прямого стрижня.
 1.3.9. Побудуйте траєкторію руху точки в площині під дією сили відштовхування від осі OX , пропорційної відстані точки від ці-

єї осі і направленої паралельно осі OY за умови, що інтеграл сили має вигляд

$$\frac{v^2}{2} - \frac{y^2}{2} = 0,$$

а інтеграл дії дорівнює

$$\int_{x_1}^{x_2} y \sqrt{1 + y'^2} dx, \quad x > 0.$$

- 1.3.10. Матеріальна точка описує коло $\rho = 2R \cos \varphi$ (ρ, φ – полярні координати) радіуса R під дією центральної сили $\frac{k}{\rho^5}$. Пока-

жіть, що на будь-якій дузі кола $(-\frac{\pi}{2} < \varphi_1 \leq \varphi \leq \varphi_2 < \frac{\pi}{2})$ інтеграл дії досягає сильного мінімуму).

- 1.3.11. Визначте траєкторію руху матеріальної точки під дією центральної сили притягання, пропорційної відстані від центра, виходячи з принципу найменшої дії та використовуючи метод Гамільтона – Якобі.

- 1.3.12. Побудуйте траєкторію руху точки в площині під дією сили відштовхування від осі OX , пропорційної відстані точки від цієї осі і направленої паралельно осі OY за умови, що інтеграл сили має вигляд

$$\frac{v^2}{2} - \frac{y^2}{2} = 0,$$

а інтеграл дії дорівнює

$$\int_{x_1}^{x_2} y \sqrt{1 + y'^2} dx, \quad x > 0.$$

- 1.3.13. Матеріальна точка зміщується вздовж плоскої кривої $y = y(x)$, яка з'єднує точки $M_0(a, A)$ і $M_1(b, B)$ зі швидкістю $v = ky'$. Знайдіть гладку криву, час руху вздовж якої з точки M_0 в точку M_1 буде мінімальним.

- 1.3.14. Розв'яжіть попередню задачу для випадку $M_0(0, 0)$, $M_1(1, 1)$, $v = x$.

1.3.15. Матеріальна точка описує коло $\rho = 2R \cos \varphi$ (ρ, φ – полярні координати) радіуса R під дією центральної сили $\frac{k}{\rho^5}$. Покажіть, що на будь-якій дузі кола $(-\frac{\pi}{2} < \varphi_1 \leq \varphi \leq \varphi_2 < \frac{\pi}{2})$ інтеграл дії досягає сильного мінімуму).

2 ТЕОРІЯ ЗБУРЕНЬ

Далеко не всі задачі квантової механіки можуть бути розв'язані сучасними математичними методами точно. Більш того, в переважній більшості випадків як для енергії, так і для хвильових функцій вдається знайти лише наближений розв'язок. При цьому потрібно вдаватися до різного роду наближених методів обчислень. Одним з таких методів є *метод теорії збурень*, який отримав найбільше поширення.

2.1 Основні формули і визначення

2.1.1 Основні рівняння стаціонарної теорії збурень

Викладемо метод теорії збурень, що використовується у випадках стаціонарних задач, коли гамільтоніан системи не залежить від часу. Нехай гамільтоніан системи, що розглядається має вигляд:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \equiv \hat{T} + \hat{V}^0 + \hat{V}', \quad (2.1)$$

причому тут енергія збурення $\hat{V}' \ll \hat{V}^0$, а основна частина потенціальної енергії $\hat{V}^0$ обрана так, щоб рівняння Шредінгера, яке описує систему

$$\left(E - \hat{H} \right) \psi = 0 \quad (2.2)$$

при відкиданні збурення $\hat{V}'$ ($\hat{V}' = 0$) мало точний розв'язок, що характеризується величинами E^0 і ψ^0 . Тоді, позначаючи $\hat{T} + \hat{V}^0 \equiv \hat{H}^0$ (нульове наближення) і беручи до уваги (2.1), перепишемо (2.2) у вигляді

$$\left(E - \hat{H}^0 - \hat{V}' \right) \psi = 0. \quad (2.2 \text{ а})$$

Задача полягає в тому, щоб з цього рівняння знайти (хоча б наближено) як значення енергії E_n , так і хвильові функції ψ_n , що ставляться їм у відповідність з урахуванням енергії збурення $\hat{V}'$. Згідно теорії збурень, розв'язки для ψ та E шукають у вигляді рядів:

$$\psi = \psi^0 + \psi' + \psi'' + \dots; \quad (2.3)$$

$$E = E^0 + E' + E'' + \dots, \quad (2.4)$$

де ψ' і E' – величини першого порядку малості по відношенню до ψ^0 та E^0 ; ψ'' і E'' – величини другого порядку малості тощо.

Як правило, енергію збурення $\hat{V}'$ можна представити як добуток потенціальної енергії, що має порядок $\hat{V}^0$, на деякий малий параметр λ ($\lambda \ll 1$).

Тоді розв'язки (2.3) і (2.4) можна представити як розкладання за цим малим параметром λ , тобто E^0 і ψ^0 не залежатимуть від цього параметра, E' і ψ' пропорційні λ , E'' і ψ'' пропорційні λ^2 тощо.

Обмежуючись у виразах для ψ та E лише членами першого порядку малості (тобто залишаючи члени, що не залежать від λ та пропорційні λ), після підстановки (2.3) і (2.4) в (2.2 а) для визначення ψ' і E' отримуємо рівняння:

$$\left(E^0 + E' - \hat{H}^0 - \hat{V}' \right) (\psi^0 + \psi') = 0. \quad (2.2 \text{ б})$$

Групуючи члени одного порядку малості знаходимо:

$$\left(E^0 - \hat{H}^0 \right) \psi^0 + \left[\left(E' - \hat{V}' \right) \psi^0 + \left(E^0 - \hat{H}^0 \right) \psi' \right] + \left(E' - \hat{V}' \right) \psi' = 0. \quad (2.2 \text{ в})$$

Оскільки тут ми ще не відкидали жодних членів, а під ψ' і E' можна розуміти суму величин усіх порядків малості, (тобто $\psi' \rightarrow \psi' + \psi'' + \dots$; $E' \rightarrow E' + E'' + \dots$), то рівняння (2.2 в) можна вважати точним.

Щоб отримати перше наближення теорії збурень слід відкинути в (2.2 в) члени другого порядку малості $\left(E' - \hat{V}'\right)\psi'$ і врахувати, що

$$\left(E^0 - \hat{H}^0\right)\psi^0 = 0. \quad (2.5)$$

З останнього рівняння можуть бути знайдені в нульовому наближенні всі власні значення:

$$E_1^0, E_2^0, E_3^0, \dots, E_n^0, \dots;$$

і власні функції:

$$\psi_1^0, \psi_2^0, \psi_3^0, \dots, \psi_n^0, \dots,$$

пов'язані між собою співвідношенням

$$\left(E_{n'}^0 - \hat{H}^0\right)\psi_{n'}^0 = 0. \quad (2.6)$$

Беручи до уваги ці обставини, переходимо до дослідження рівняння першого наближення теорії збурень

$$\left(E^0 - \hat{H}^0\right)\psi' = -\left(E' - \hat{V}'\right)\psi^0. \quad (2.7)$$

Припустимо в подальшому, що в початковий момент часу система знаходилася в деякому квантовому стані $n' = n$. Тоді, в зв'язку з тим, що в нульовому наближенні $E^0 = E_n^0$, $\psi^0 = \psi_n^0$, при знаходженні першого наближення: $E' = E'_n$, $\psi' = \psi'_n$ з (2.7) отримуємо:

$$\left(E_n^0 - \hat{H}^0\right)\psi'_n = -\left(E'_n - \hat{V}'\right)\psi_n^0. \quad (2.7 a)$$

Помічаючи, що будь-яку функцію завжди можна представити у вигляді розкладання за повною системою ортонормованих функцій з тими ж граничними умовами (в даному випадку цією системою є функції $\psi_1^0, \psi_2^0, \psi_3^0, \dots, \psi_n^0$), розв'язок для ψ'_n будемо шукати у формі:

$$\psi'_n = \sum_{n'} C_{n'} \psi_{n'}^0. \quad (2.8)$$

Отже, наша задача буде зведена до того, щоб знайти невідомі коефіцієнти $C_{n'}$ узагальненого ряду Фур'є. підставляючи (2.8) в (2.7 a), маємо:

$$\sum_{n'} C_{n'} \left(E_n^0 - \hat{H}^0 \right) \psi_{n'}^0 = - \left(E_n' - \hat{V}' \right) \psi_n^0, \quad (2.9)$$

або, беручи до уваги (2.6), знаходимо:

$$\sum_{n'} C_{n'} \left(E_n^0 - E_{n'}^0 \right) \psi_{n'}^0 = - \left(E_n' - \hat{V}' \right) \psi_n^0. \quad (2.9 \text{ а})$$

2.1.2 Невироджений випадок

Якщо система, яку ми розглядаємо, не вироджена, тобто якщо кожному власному значенню енергії E_n^0 відповідає одна і лише одна власна функція ψ_n^0 , то, помножуючи рівняння (2.9 а) зліва на ψ_n^{0*} й інтегруючи потім по всьому простору, можна звести його до вигляду:

$$\sum_{n'} C_{n'} \left(E_n^0 - E_{n'}^0 \right) \delta_{nn'} = -E_n' + \int \psi_n^{0*} \hat{V}' \psi_n^0 d^3x. \quad (2.10)$$

Тут ми врахували ортонормованість власних функцій ψ_n^0 :

$$\int \psi_n^{0*} \psi_{n'}^0 d^3x = \delta_{nn'}.$$

Оскільки величина, що стоїть в лівій частині (2.10), дорівнює нулю (при $n' = n$, $E_n^0 - E_{n'}^0 = 0$, а при $n' \neq n$ $\delta_{nn'} = 0$), для шуканої додаткової енергії E_n' знаходимо вираз:

$$E_n' = V_{nn}', \quad (2.11)$$

де

$$V_{nn}' = \int \psi_n^{0*} \hat{V}' \psi_n^0 d^3x. \quad (2.11 \text{ а})$$

Отже, додаткова енергія E_n' системи природно виявляється рівною середньому значенню енергії збурення V' .

Для визначення хвильових функцій (тобто коефіцієнтів $C_{n'}$) рівняння Шредінгера (2.7 а), записаного у першому наближенні теорії збурень, перетворимо рівняння (2.9 а) до вигляду:

$$\sum_{n''} C_{n''} \left(E_n^0 - E_{n''}^0 \right) \psi_{n''}^0 = - \left(E_n' - \hat{V}' \right) \psi_n^0.$$

Тоді, домножаючи його зліва на ψ_n^{0*} ($n' \neq n$) і беручи до уваги правило ортонормованості, після інтегрування по всьому простору маємо:

$$C_{n'} = \frac{V'_{n'n}}{E_n^0 - E_{n'}^0}, \quad (2.12)$$

де

$$V'_{n'n} = \int \psi_n^{0*} \hat{V}' \psi_n^0 d^3x. \quad (2.13)$$

Отже, для ψ'_n маємо:

$$\psi'_n = C_n \psi_n^0 + \sum_{n' \neq n} C_{n'} \psi_{n'}^0, \quad (2.14)$$

Нарешті, невідомий поки ще коефіцієнт C_n при хвильовій функції в нульовому наближенні може бути знайдений з умови нормування:

$$\int \psi_n^* \psi_n d^3x = 1 \quad (2.15)$$

для повної хвильової функції

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi'_n = C_n^0 \psi_n^0 + \sum_{n' \neq n} C_{n'} \psi_{n'}^0, \quad (2.16)$$

де

$$C_n^0 = 1 + C_n. \quad (2.17)$$

Підставляючи (2.16) в (2.15) і залишаючи члени не вище першого порядку малості, маємо:

$$|C_n^0|^2 \int \psi_n^{0*} \psi_n^0 d^3x + \sum_{n' \neq n} \left\{ C_n^{0*} C_{n'} \int \psi_n^{0*} \psi_{n'}^0 d^3x + C_{n'}^* C_n^0 \int \psi_{n'}^{0*} \psi_n^0 d^3x \right\} = 1. \quad (2.18)$$

Звідси, враховуючи умову ортонормованості, з точністю до фазового множника, який нас не цікавить, знаходимо:

$$C_n^0 = 1, \quad (2.19)$$

тобто $C_n = 0$.

В результаті для хвильової функції ψ_n у першому наближенні теорії збурень остаточно отримуємо вираз:

$$\psi_n = \psi_n^0 + \sum_{n' \neq n} \frac{V'_{n'n}}{E_n^0 - E_{n'}^0} \psi_{n'}^0. \quad (2.20)$$

2.1.3 Вироджений випадок

Побудуємо тепер теорію збурень у застосуванні до виродженого випадку, коли одному і тому ж власному значенню енергії E_n^0 за відсутності збурення відповідає j власних функцій:

$$\Psi_{n_1}^0, \Psi_{n_2}^0, \dots, \Psi_{n_j}^0.$$

Тоді, очевидно, будь-яка лінійна комбінація цих функцій:

$$\Psi_n^0 = \sum_{i=1}^j C_i^0 \Psi_{n_i}^0 \quad (2.21)$$

буде також розв'язком хвильового рівняння в нульовому наближенні

$$\left(E_n^0 - \hat{H} \right) \Psi_n^0 = 0,$$

Що має власне значення енергії, рівне E_n^0 .

У випадку ж, коли з'являється збурення $\hat{V}'$, таке свавілля зникає і коефіцієнти C_i^0 можуть стати зв'язаними один з одним. Покажемо це, попередньо довівши, що, як і у випадку не вироджених станів, будь-який частковий розв'язок однорідного рівняння (2.6) має бути ортогональним правій частині неоднорідного рівняння (2.7 а) першого наближення теорії збурень. Помножимо для цього (2.7 а) зліва на $\Psi_{n_i}^{0*}$ і проінтегруємо по всьому простору. Тоді отримаємо:

$$\int \Psi_{n_i}^{0*} \left(E_n^0 - \hat{H}^0 \right) \Psi' d^3x = - \int \Psi_{n_i}^{0*} \left(E'_n - \hat{V}' \right) \Psi_n^0 d^3x. \quad (2.22)$$

Застосовуючи теорему про „перекидання“ похідної¹:

¹ Теорема про „перекидання“ похідної. Припустимо, що ми маємо інтеграл:

$$G = \int_{-\infty}^{\infty} u v^{(n)} dx, \quad (2.23)$$

де $v^{(n)} = \frac{d^n v}{dx^n}$. Тоді, якщо всі підстановки меж типу

$$\left[u v^{(n-1)} \right]_{-\infty}^{\infty}, \left[u^{(1)} v^{(n-2)} \right]_{-\infty}^{\infty}, \dots, \left[u^{(n-1)} v \right]_{-\infty}^{\infty}$$

$$\int \Psi' \left(E_n^0 - \hat{H}^0 \right) \Psi_{n_i}^{0*} d^3x = - \int \Psi_{n_i}^{0*} \left(E'_n - \hat{V}' \right) \Psi_n^0 d^3x. \quad (2.25)$$

Помічаючи, що $\Psi_{n_i}^{0*}$ є розв'язком рівняння Шредінгера $\left(E_n^0 - \hat{H}^0 \right) \Psi_{n_i}^{0*} = 0$, приходимо до рівності:

$$\int \Psi_{n_i}^{0*} \left(E'_n - \hat{V}' \right) \sum_{i'=1}^j C_{i'}^0 \Psi_{n_{i'}}^0 d^3x = 0. \quad (2.26)$$

Без обмеження загальності можна припустити, що всі власні функції $\Psi_{n_{i'}}^0$ – ортонормовані. Тоді, враховуючи, що

$$\int \Psi_{n_i}^{0*} \Psi_{n_{i'}}^0 d^3x = \delta_{n_i n_{i'}},$$

замість (2.26) знаходимо рівняння:

$$C_i^0 (E'_n - V'_{ii}) = \sum_{\substack{i'=1 \\ i' \neq i}}^j C_{i'}^0 V'_{ii'}, \quad (2.27)$$

де

$$V'_{ii} = \int \Psi_{n_i}^{0*} \hat{V}' \Psi_{n_i}^{0*} d^3x, \quad (2.28)$$

$$V'_{ii'} = \int \Psi_{n_i}^{0*} \hat{V}' \Psi_{n_{i'}}^{0*} d^3x, \quad (2.29)$$

Оскільки індекс i в (2.27) може приймати будь-які значення від 1 до j , для визначення шуканих невідомих величин: енергії E_n і коефіцієнтів C_i^0 , отримуємо систему j однорідних рівнянь:

перетворюються в нуль, то результат інтегрування G не зміниться, якщо ми в (2.23) n -у похідну з функції v „перекинемо“ на функцію u і поставимо при цьому перед інтегралом множник $(-1)^n$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} u v^{(n)} dx = (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} u^{(n)} v dx. \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned}
C_1^0 (E'_n - V'_{11}) - C_2^0 V'_{12} - \dots - C_j^0 V'_{1j} &= 0, \\
-C_1^0 V'_{21} + C_2^0 (E'_n - V'_{22}) - \dots - C_j^0 V'_{2j} &= 0, \\
&\dots\dots\dots \\
C_j^0 V'_{j1} - C_2^0 V'_{j2} - \dots - C_j^0 (E'_n - V'_{jj}) &= 0.
\end{aligned} \tag{2.30}$$

Якщо тепер врахувати, що хвильова функція ψ_n^0 має ще задовольняти умові нормування:

$$\int \psi_n^{0*} \psi_n^0 d^3x = 1, \tag{2.15 a}$$

то як поправка E'_n до енергії E_n^0 незбуреного стану системи, так і коефіцієнти C_i^0 (а тим самим і ψ_n^0) стануть вже однозначно визначеними.

Так, помічаючи, що система (2.30) має нетривіальний розв'язок лише у тому випадку, коли її визначник, дорівнює нулю, для знаходження E'_n отримуємо рівняння:

$$\begin{vmatrix}
(E'_n - V'_{11}) & -V'_{12} & \dots & -V'_{1j} \\
-V'_{21} & (E'_n - V'_{22}) & \dots & -V'_{2j} \\
\dots & \dots & \dots & \dots \\
-V'_{j1} & -V'_{j2} & \dots & (E'_n - V'_{jj})
\end{vmatrix} = 0, \tag{2.31}$$

що отримало назву вікового (або секулярного), наслідуючи цей термін з небесної механіки.

Якщо це вікове рівняння має декілька коренів (не обов'язково j), то кожному з них відповідатиме лише певні коефіцієнти C_i^0 , знайдені за допомогою (2.15 a) і (2.30) при $E'_n = E'_{n_k}$, де E'_{n_k} – який-небудь з коренів рівняння (2.31). Отже, і хвильові функції для різних додаткових значень E'_n (навіть у нульовому наближенні) можуть стати різними.

Отже, коли немає збурення $\hat{V}'$ стан системи був j -кратно вироджений, і за його наявності кратність виродження може знизитися або навіть взагалі зникнути (якщо рівняння (2.31) має j різних коренів).

2.2 Приклади розв'язування задач

Приклад 2.2.1. На частинку в одновимірній потенціальній ямі з абсолютно непрозорими стінками завширшки a накладене збурення $\hat{V}(x) = V_0 \cos^2 \frac{\pi x}{a}$. Знайдіть поправку до енергії основного стану в першому порядку теорії збурень.

Розв'язок

Поправка до енергії в першому порядку теорії збурень має вигляд (2.11):

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \int \psi_n^{0*} \hat{V} \psi_n^0 d^3x. \quad (1)$$

У нашому випадку: $n = 1$; $d^3x = dx$; $\psi_1^0(x) = \psi_1^{0*}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}$;

$\hat{V} = V_0 \cos^2 \frac{\pi x}{a}$, тому

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &= V_{11} = \int \psi_1^{0*} \hat{V} \psi_1^0 dx = \frac{2V_0}{a} \int_0^a \cos^2 \frac{\pi x}{a} \sin^2 \frac{\pi x}{a} dx = \\ &= \frac{V_0}{2a} \int_0^a \sin^2 \frac{2\pi x}{a} dx = \frac{V_0}{4a} \int_0^a \left(1 - \cos \frac{4\pi x}{a}\right) dx = \\ &= \frac{V_0}{4a} \left(x - \frac{a}{4\pi} \sin \frac{4\pi x}{a} \right) \Big|_0^a = \frac{V_0}{4a} \left(a - \frac{a}{4\pi} \sin 4\pi \right) = \frac{V_0}{4}. \end{aligned}$$

Відповідь: $E_1^{(1)} = \frac{V_0}{4}$.

Приклад 2.2.2. На частинку масою m_0 в одновимірній потенціальній ямі з абсолютно непрозорими стінками завширшки a діє збурення $\hat{V}(x) = V_0 \cos \frac{\pi x}{a}$. Знайдіть поправки першого і другого порядків до енергії n -го рівня.

Розв'язок

Хвильові функції частинки в ямі мають вигляд:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n x}{a}, \quad n = 1, 2, \dots;$$

тому матричні елементи оператора збурення запишуться як

$$\begin{aligned} V_{nm} &= \int \psi_n^* \hat{V} \psi_m d^3x = \frac{2V_0}{a} \int_0^a \cos \frac{\pi x}{a} \sin \frac{\pi n x}{a} \sin \frac{\pi m x}{a} dx = \\ &= \frac{V_0}{a} \int_0^a \cos \frac{\pi x}{a} \left(\cos \frac{\pi(n-m)x}{a} - \cos \frac{\pi(n+m)x}{a} \right) dx = \\ &= \frac{V_0}{a} \int_0^a \cos \frac{\pi x}{a} \cos \frac{\pi(n-m)x}{a} dx - \frac{V_0}{a} \int_0^a \cos \frac{\pi x}{a} \cos \frac{\pi(n+m)x}{a} dx = \\ &= \frac{V_0}{2a} \int_0^a \cos \frac{\pi(n-m-1)x}{a} dx + \frac{V_0}{2a} \int_0^a \cos \frac{\pi(n-m+1)x}{a} dx - \\ &- \frac{V_0}{2a} \int_0^a \cos \frac{\pi(n+m-1)x}{a} dx + \frac{V_0}{2a} \int_0^a \cos \frac{\pi(n+m+1)x}{a} dx = \\ &= \frac{V_0}{2a} \left\{ \frac{\sin \frac{\pi(n-m-1)x}{a}}{n-m-1} + \frac{\sin \frac{\pi(n-m+1)x}{a}}{n-m+1} - \frac{\sin \frac{\pi(n+m-1)x}{a}}{n+m-1} - \right. \\ &- \left. \frac{\sin \frac{\pi(n+m+1)x}{a}}{n+m+1} \right\} \Bigg|_0^a = \frac{V_0}{2a} \left\{ \frac{\sin \pi(n-m-1)}{n-m-1} + \frac{\sin \pi(n-m+1)}{n-m+1} - \right. \\ &- \left. \frac{\sin \pi(n+m-1)}{n+m-1} + \frac{\sin \pi(n+m+1)}{n+m+1} \right\} = \frac{V_0}{2a} (\delta_{n,m+1} + \delta_{n,m-1}). \end{aligned}$$

Отже, $E_n^{(1)} = V_{nn} = 0$.

Поправка другого порядку

$$E_n^{(2)} = \sum_{n \neq m} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}},$$

де

$$E_n^{(0)} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m_0 a^2}, \quad E_m^{(0)} = \frac{\pi^2 \hbar^2 m^2}{2m_0 a^2}.$$

Після підстановки отримуємо

$$E_n^{(2)} = \frac{m_0 a^2 V_0^2}{2\pi^2 \hbar^2} \sum_{n \neq m} \frac{(\delta_{n,m+1} + \delta_{n,m-1})^2}{n^2 - m^2} = \frac{m_0 a^2 V_0^2}{2\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n^2 - (n-1)^2} + \frac{1}{n^2 - (n+1)^2} \right) = \frac{m_0 a^2 V_0^2}{2\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{2n-1} - \frac{1}{2n+1} \right) = \frac{m_0 a^2 V_0^2}{2\pi^2 \hbar^2 (4n^2 - 1)}.$$

$$\text{Відповідь: } E_n^{(1)} = 0; \quad E_n^{(2)} = \frac{m_0 a^2 V_0^2}{2\pi^2 \hbar^2 (4n^2 - 1)}.$$

Приклад 2.2.3. Знайдіть зумовлені незалежним від часу збуренням $\hat{V}$ поправки до енергії для двократно виродженого рівня і правильні хвильові функції нульового наближення.

Розв'язок

Якщо за відсутності збурення рівню енергії $E_n^{(0)}$ відповідають дві хвильові функції $\psi_{n_1}^0$ і $\psi_{n_2}^0$, то внаслідок дії збурення $\hat{V}$ він розщеплюється на два підрівні з енергіями E_{n_1} , E_{n_2} , що визначаються за допомогою вікового рівняння (2.31):

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E_n & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E_n \end{vmatrix} = 0, \quad (1)$$

де

$$H_{\alpha\beta} = \int \psi_{n\alpha}^{(0)*} \hat{H} \psi_{n\beta}^{(0)} d^3x, \quad \alpha, \beta = 1, 2.$$

Розв'язавши рівняння (1), знайдемо

$$E_{n_{1,2}} = \frac{1}{2} \left\{ (H_{11} + H_{22}) \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \right\}. \quad (2)$$

Правильні хвильові функції нульового наближення для рівнів E_{n_1} , E_{n_2} записуються як

$$\psi_{n_1} = a_1^{(1)} \psi_{n_1}^{(0)} + a_2^{(1)} \psi_{n_2}^{(0)}; \quad \psi_{n_2} = a_1^{(2)} \psi_{n_1}^{(0)} + a_2^{(2)} \psi_{n_2}^{(0)},$$

а коефіцієнти $a_i^{(j)}$ визначаються з двох систем рівнянь:

$$\begin{cases} (H_{11} - E_{n_j}) a_1^{(j)} + H_{12} a_2^{(j)} = 0; \\ H_{21} a_1^{(j)} + (H_{22} - E_{n_j}) a_2^{(j)} = 0, \end{cases}$$

де $j = 1, 2$, або в розгорнутому вигляді

$$\begin{cases} (H_{11} - E_{n_1}) a_1^{(1)} + H_{12} a_2^{(1)} = 0; \\ H_{21} a_1^{(1)} + (H_{22} - E_{n_1}) a_2^{(1)} = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} (H_{11} - E_{n_2}) a_1^{(2)} + H_{12} a_2^{(2)} = 0; \\ H_{21} a_1^{(2)} + (H_{22} - E_{n_2}) a_2^{(2)} = 0. \end{cases}$$

$$\text{Відповідь: } E_{n_{1,2}} = \frac{1}{2} \left\{ (H_{11} + H_{22}) \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \right\}.$$

Приклад 2.2.4. Знайдіть поправки до енергії двох близьких рівнів $E_1^{(0)}$ та $E_2^{(0)}$, зумовлені незалежним від часу збуренням $\hat{V}$.

Розв'язок

Обчислення поправок до енергії двох близьких рівнів $E_1^{(0)}$ та $E_2^{(0)}$ за формулою для невиродженого випадку неможливе, оскільки не виконується критерій $V_{12} \ll E_1^{(0)} - E_2^{(0)}$.

Проте, нехтуючи різницею енергії $E_1^{(0)} - E_2^{(0)}$, рівні $E_1^{(0)}$ і $E_2^{(0)}$ можна розглядати як один, двократно вироджений, і застосувати результати прикладу 3, згідно з формулою (2) якого

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ (H_{11} + H_{22}) \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \right\}.$$

Враховуючи далі, що $E_1^{(0)} \approx E_2^{(0)}$, а

$$H_{11} = E_1^{(0)} + V_{11}; \quad H_{22} = E_2^{(0)} + V_{22}; \quad H_{12} = V_{12},$$

знаходимо

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \frac{1}{2} \left\{ (E_1^{(0)} + V_{11} + E_2^{(0)} + V_{22}) \pm \sqrt{(E_1^{(0)} + V_{11} - E_2^{(0)} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2} \right\} = \\ &= E_{1,2}^{(0)} + \frac{V_{11} + V_{22}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}. \end{aligned}$$

Відповідь: $E_{1,2} = E_{1,2}^{(0)} + \frac{V_{11} + V_{22}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}$.

Приклад 2.2.5. На лінійний гармонічний осцилятор з електричним зарядом e діє електричне поле, вектор напруженості якого направлений вздовж напрямку коливань. Розглядаючи дію поля як збурення, знайдіть поправки до енергії першого і другого порядків, а результати порівняйте з результатами точного розв'язку.

Розв'язок

У цьому випадку оператор збурення має вигляд:

$$\hat{V} = -(\mathbf{d}\mathbf{E}) = -e\mathbf{E}x,$$

де $d = ex$ – електричний дипольний момент осцилятора.

Матричний елемент оператора збурення має вигляд

$$V_{nk} = -e\mathbf{E}x_{nk} = -e\mathbf{E}\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(\xi) \xi \psi_k(\xi) d\xi.$$

Враховуючи, що

$$\xi \psi_k(\xi) = \sqrt{\frac{k}{2}} \psi_{k-1} + \sqrt{\frac{k+1}{2}} \psi_{k+1},$$

маємо

$$V_{nk} = -e\mathbf{E}\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left(\sqrt{\frac{k}{2}} \delta_{n,k-1} + \sqrt{\frac{k+1}{2}} \delta_{n,k+1} \right).$$

При $n=k$ $V_{nk}=V_{kk}=0$, тому поправка до енергії першого порядку $E_k^{(1)} = V_{kk} = 0$. Поправка другого порядку визначається як

$$\begin{aligned} E_k^{(2)} &= \sum_{n \neq k} \frac{|V_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} = \frac{e^2 \mathbf{E}^2 \hbar^2}{m\omega} \sum_{n \neq k} \frac{\left(\sqrt{\frac{k}{2}} \delta_{n,k-1} + \sqrt{\frac{k+1}{2}} \delta_{n,k+1} \right)^2}{\left(k + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega} = \\ &= \frac{e^2 \mathbf{E}^2}{m\omega^2} \sum_{n \neq k} \frac{\left(\sqrt{\frac{k}{2}} \delta_{n,k-1} + \sqrt{\frac{k+1}{2}} \delta_{n,k+1} \right)^2}{k - n} = \frac{e^2 \mathbf{E}^2}{m\omega^2} \left(\frac{k}{2} - \frac{k+1}{2} \right) = -\frac{e^2 \mathbf{E}^2}{2m\omega^2}. \end{aligned}$$

Отже, енергія осцилятора в другому порядку теорії збурень

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} = \left(k + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega - \frac{e^2 \mathfrak{E}^2}{2m\omega^2}$$

збігається з точним значенням. Це означає, що поправки третього і вищих порядків дорівнюють нулю.

$$\text{Відповідь: } E_k^{(2)} = -\frac{e^2 \mathfrak{E}^2}{2m\omega^2}; \quad E_k^{(1)} = E_k^{(3)} = \dots = 0.$$

Приклад 2.2.6. Записавши гамільтоніан лінійного гармонічного осцилятора у вигляді $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}(k + \varepsilon)x^2$ і розглядаючи доданок $\frac{1}{2}\varepsilon x^2$ формально як збурення, знайдіть поправку до енергії

$$E_n^{(0)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m_e}}.$$

Відповідь зіставте з точним власним значенням оператора $\hat{H}$:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k + \varepsilon}{m_e}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\varepsilon}{k}}.$$

Розв'язок

Поправка першого порядку

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= V_{nn} = \left(\frac{\varepsilon x^2}{2}\right)_{nn} = \frac{\varepsilon \hbar}{2m_e \omega} (\xi^2)_{nn} = \frac{\varepsilon \hbar}{2m_e \omega} \sum_m \xi_{nm} \xi_{mn} = \\ &= \frac{\varepsilon \hbar}{2m_e \omega} \sum_m \left(\sqrt{\frac{m}{2}} \delta_{n, m-1} + \sqrt{\frac{m+1}{2}} \delta_{n, m+1} \right) \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{m, n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{m, n+1} \right). \end{aligned}$$

Враховуючи сумісність дельта-символів Кронекера, знаходимо

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \frac{\varepsilon \hbar}{2m_e \omega} \left(\frac{n+1}{2} + \frac{n}{2} \right) = \frac{\varepsilon \hbar}{2m_e \omega} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{\varepsilon \hbar}{2m_e} \sqrt{\frac{m_e}{k}} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \\ &= \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m_e}} \frac{\varepsilon}{2k} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 \frac{\varepsilon}{2k}. \end{aligned}$$

Отже,

$$\begin{aligned}
 E_n &\approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m_e}} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{m_e}{k}} \frac{\varepsilon}{2m_e} = \\
 &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m_e}} \left(1 + \frac{\varepsilon}{2k}\right).
 \end{aligned}$$

Розкладаючи точне значення E_n за степенями $\frac{\varepsilon}{k}$, маємо

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m_e}} \left(1 + \frac{\varepsilon}{2k}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m_e}} \left(1 + \frac{\varepsilon}{2k} + \dots\right).$$

Відповідь: $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 \frac{\varepsilon}{2k}.$

Приклад 2.2.7. Знайдіть поправку до енергії лінійного осцилятора в першому наближенні теорії збурень, яка виникає за рахунок ангармонічних доданків у його потенціальній енергії $\hat{V}(x) = \alpha x^3 + \beta x^4$, якщо осцилятор знаходиться в основному стані.

Розв'язок

Поправка першого порядку до енергії основного стану осцилятора визначається як

$$E_0^{(1)} = V_{00} = \alpha (x^3)_{00} + \beta (x^4)_{00}.$$

Відмітимо, що

$$(x^3)_{00} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^2 x^3 dx = 0$$

внаслідок непарності підінтегральної функції; тому

$$E_0^{(1)} = \beta (x^4)_{00} = \beta \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2 (\xi^4)_{00} = \beta \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2 \sum_{n,l,m} \xi_{0n} \xi_{nm} \xi_{ml} \xi_{l0}.$$

Відомо, що

$$\xi_{nm} = \sqrt{\frac{m}{2}} \delta_{n,m-1} + \sqrt{\frac{m+1}{2}} \delta_{n,m+1},$$

тому

$$\xi_{ml} = \sqrt{\frac{l}{2}}\delta_{m,l-1} + \sqrt{\frac{l+1}{2}}\delta_{m,l+1}, \quad \xi_{l0} = \frac{1}{\sqrt{2}}\delta_{l1},$$

$$\xi_{0n} = \sqrt{\frac{n}{2}}\delta_{0,n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\delta_{0,l+1};$$

звідси маємо:

$$n=1 \quad \xi_{0n} = \xi_{01} = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad l=1 \quad \xi_{l0} = \xi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \xi_{00} = \xi_{11} = 0,$$

$$\xi_{ml} = \xi_{m1} = \frac{1}{\sqrt{2}}\delta_{m0} + \delta_{m2}, \quad \xi_{01} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \xi_{21} = 1,$$

$$\xi_{nm} = \xi_{1m} = \sqrt{\frac{m}{2}}\delta_{1,m-1} + \sqrt{\frac{m+1}{2}}\delta_{1,m+1}, \quad \xi_{12} = 1, \quad \xi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Внаслідок цього отримуємо

$$\sum_{n,l,m} \xi_{0n} \xi_{nm} \xi_{ml} \xi_{l0} = \frac{3}{4} \quad \text{і} \quad E_0^{(1)} = \frac{3\hbar^2\beta}{4m^2\omega^2}.$$

Відповідь: $E_0^{(1)} = \frac{3\hbar^2\beta}{4m^2\omega^2}.$

Приклад 2.2.8. Визначте за теорією збурень енергію електростатичної взаємодії двох електронейтральних атомів (молекул), що знаходяться в основному стані з нульовими електричними дипольними моментами, на відстані R ($R > a$, a – розмір атома) один від одного в диполь-дипольному наближенні, якщо оператор диполь-дипольної взаємодії має вигляд

$$\hat{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left\{ \left(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2 \right) - \frac{3}{R^2} \left(\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \mathbf{R} \right) \left(\hat{\mathbf{d}}_2 \cdot \mathbf{R} \right) \right\}$$

де $\hat{\mathbf{d}}_1, \hat{\mathbf{d}}_2$ – оператори електричних дипольних моментів атомів.

Розв'язок

У нульовому наближенні $E^{(0)} = 2E_0^{(0)}$; $\psi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_0(\mathbf{r}_2)$ – енергія і хвильова функція системи двох невзаємодіючих атомів, які перебувають в основному стані.

Вважаючи оператор диполь-дипольної взаємодії оператором збурення, поправка до енергії в першому порядку теорії збурень

$$E^{(1)} = \int \psi_0^{0*} \hat{V} \psi_0^0 d^3x = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left\{ (\mathbf{d}_1)_{00} (\mathbf{d}_2)_{00} - \frac{3}{R^2} ((\mathbf{d}_1)_{00} \mathbf{R}) ((\mathbf{d}_2)_{00} \mathbf{R}) \right\}.$$

Оскільки в основному стані атоми за умовою задачі не мають електричних дипольних моментів

$$(\mathbf{d}_i)_{00} = \int \psi_0^{0*}(\mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{d}}_i \psi_0^0(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i = 0,$$

а отже, $E^{(1)} = 0$.

У другому порядку теорії збурень

$$E^{(2)} = \sum_n \frac{|V_{0n}|^2}{E^{(0)} - E_n^{(0)}},$$

де

$$V_{0n} = \int \psi_0^{0*} \hat{V} \psi_n^0 d^3x; \quad \psi_n^0 = \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2}(\mathbf{r}_2);$$

$$E^{(0)} - E_n^{(0)} = 2E^{(0)} - E_{n_1}^{(0)} - E_{n_2}^{(0)}.$$

Враховуючи, що $2E^{(0)} < E_{n_1}^{(0)} + E_{n_2}^{(0)}$, можна записати

$$E^{(2)} = U(R) = -\frac{A}{R^6},$$

де

$$A \equiv -\frac{1}{16\pi^2 \epsilon_0^2} \frac{\left| (\mathbf{d}_1)_{00} (\mathbf{d}_2)_{00} - \frac{3}{R^2} ((\mathbf{d}_1)_{00} \mathbf{R}) ((\mathbf{d}_2)_{00} \mathbf{R}) \right|^2}{2E^{(0)} - E_{n_1}^{(0)} - E_{n_2}^{(0)}}.$$

Енергію взаємодії $U(R)$ називають енергією вандерваальсівської взаємодії атомів (молекул).

Відповідь: $E^{(2)} = U(R) = -\frac{A}{R^6}.$

Приклад 2.2.9. Плоский ротатор з моментом інерції I та електричним дипольним моментом $\mathbf{d}$ поміщено в електричне поле, вектор напруженості якого $\mathbf{E}$ лежить у площині обертання. Знайдіть зміну рівнів енергії ротатора, зумовлену дією електричного поля.

Розв'язок

Власні значення енергії і власні функції незбуреного ротатора мають вигляд:

$$E_m^{(0)} = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}, \quad \psi_m^{(0)}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m \in Z.$$

Оператор збурення в цьому випадку записується як

$$\hat{V} = -(\mathbf{\varepsilon} \mathbf{d}) = -\varepsilon d \cos \varphi,$$

тому матричні елементи оператора збурення визначаються як

$$V_{mn} = \int_0^{2\pi} \psi_m^{0*} \hat{V} \psi_n^0 d\varphi = -\frac{\varepsilon d}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \varphi e^{i(n-m)\varphi} d\varphi.$$

$$\text{Враховуючи, що } \cos \varphi = \frac{1}{2} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}),$$

$$\text{маємо } V_{mn} = -\frac{\varepsilon d}{4\pi} \int_0^{2\pi} (e^{i(n-m+1)\varphi} + e^{i(n-m-1)\varphi}) d\varphi = -\frac{\varepsilon d}{2} (\delta_{n,m-1} + \delta_{n,m+1}).$$

$$\text{Отже, } E_m^{(1)} = V_{mm} = 0.$$

У другому порядку теорії збурень

$$\begin{aligned} E_m^{(2)} &= \sum_{n \neq m} \frac{|V_{nm}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} = \frac{\varepsilon^2 d^2}{4} \sum_{n \neq m} \frac{(\delta_{n,m-1} + \delta_{n,m+1})^2}{\frac{\hbar^2 m^2}{2I} - \frac{\hbar^2 n^2}{2I}} \\ &= \frac{\varepsilon^2 d^2 I}{2\hbar^2} \sum_{n \neq m} \frac{(\delta_{n,m-1} + \delta_{n,m+1})^2}{m^2 - n^2} = \frac{\varepsilon^2 d^2 I}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{m^2 - (m-1)^2} + \frac{1}{m^2 - (m+1)^2} \right) = \\ &= \frac{\varepsilon^2 d^2 I}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{2m-1} + \frac{1}{2m+1} \right) = \frac{\varepsilon^2 d^2 I}{\hbar^2 (4m^2 - 1)}. \end{aligned}$$

$$\text{Відповідь: } E_m^{(2)} = \frac{\varepsilon^2 d^2 I}{\hbar^2 (4m^2 - 1)}.$$

Приклад 2.2.10. Плоский ротатор, який має масу m_0 і електричний заряд e , поміщено в однорідне магнітне поле з індукцією $\mathbf{B}$, перпендикулярною до площини обертання.

Визначте в першому наближенні теорії збурень енергію та хвильові функції ротатора.

Розв'язок

Хвильові функції та енергія ротатора в нульовому наближенні мають вигляд:

$$\psi_n^{(0)}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\varphi}; \quad E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2 n^2}{2I}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

У магнітному полі з вектором $\mathbf{B}$, перпендикулярним до площини обертання, оператор збурення визначається як

$$\hat{V} = -\left(\hat{p}_{m_z} B \right) = \frac{e}{2m_0} \hat{L}_z B = -i \frac{eB\hbar}{2m_0} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Матричні елементи

$$\begin{aligned} V_{nk} &= \int_0^{2\pi} \psi_n^{(0)*} \hat{V} \psi_k^{(0)} d\varphi = -i \frac{eB\hbar}{4\pi m_0} \int_0^{2\pi} e^{-in\varphi} \frac{d}{d\varphi} e^{ik\varphi} d\varphi = \\ &= \frac{eB\hbar}{4\pi m_0} k \int_0^{2\pi} e^{i(k-n)\varphi} d\varphi = \mu_B B k \delta_{nk}, \end{aligned}$$

де $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_0}$ – магнетон Бора, а для поправки першого порядку до енергії $E_n^{(0)}$ знаходимо вираз

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \mu_B B n.$$

$$\text{Отже, } E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \frac{\hbar^2 n^2}{2I} + \mu_B B n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

При $n \neq k$ маємо $V_{nk} = 0$, тому

$$\psi_n(\varphi) = \psi_n^{(0)}(\varphi) + \sum_{k \neq n} \frac{V_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}(\varphi) = \psi_n^{(0)}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\varphi}.$$

$$\text{Відповідь: } E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2I} + \mu_B B n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; \quad \psi_n(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\varphi}.$$

Приклад 2.2.11. Знайдіть першу, відмінну від нуля, поправку до енергії основного стану просторового ротатора з момен-

том інерції I та електричним дипольним моментом $\mathbf{d}$,
 поміщеного в електричне поле напруженістю $\mathbf{E}$.

Розв'язок

Хвильова функція основного стану просторового ротатора має вигляд ($l = 0, m = 0$) $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, а оператор збурення записується як

$$\hat{V} = -(\mathbf{E}\mathbf{d}) = -Ed \cos \theta.$$

Тоді

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} = V_{00} &= \int_{\Omega} Y_{00}^* \hat{V} Y_{00} d\Omega = -\frac{Ed}{4\pi} \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= -\frac{1}{2} Ed \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta = -\frac{1}{2} Ed \sin^2 \theta \Big|_0^\pi = 0. \end{aligned}$$

Поправка другого порядку в цьому випадку має вигляд

$$E_0^{(2)} = \sum_{l,m} \frac{|V_{0,lm}|^2}{E_0^{(0)} - E_l^{(0)}}.$$

Для значень $l = 1, m = 0$ маємо $Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$, тому

$$\begin{aligned} V_{0,10} &= \int_{\Omega} Y_{00}^* \hat{V} Y_{10} d\Omega = -\frac{Ed\sqrt{3}}{4\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= -\frac{\sqrt{3}}{2} Ed \frac{1}{3} \cos^3 \theta \Big|_0^\pi = -\frac{Ed}{\sqrt{3}}. \end{aligned}$$

Враховуючи, що

$$E_l^{(0)} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I},$$

дістаємо $E_0^{(0)} = 0$, $E_1^{(0)} = \frac{\hbar^2}{I}$; тоді

$$E_0^{(2)} = \frac{\left| \frac{\mathcal{E}d}{\sqrt{3}} \right|^2}{0 - \frac{\hbar^2}{I}} = -\frac{I\mathcal{E}^2 d^2}{3\hbar^2}.$$

Відповідь: $E_0^{(1)} = 0$; $E_0^{(2)} = -\frac{I\mathcal{E}^2 d^2}{3\hbar^2}$.

Приклад 2.2.12. Розглядаючи ядро атому Гідрогену (протон) як однорідно заряджену кульку радіусом R , знайдіть поправку до енергії основного стану атома.

Розв'язок

Як відомо з електростатики, потенціал всередині кульки

$$\varphi(r) = \frac{e}{8\pi\epsilon_0 r} \left(3 - \frac{r^2}{R^2} \right), \quad r \leq R.$$

Для потенціальної енергії електрона дістанемо

$$U(r) = -e\varphi(r) = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 R} \left(3 - \frac{r^2}{R^2} \right),$$

а оператор збурення визначиться зі співвідношення

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \hat{V},$$

$$\text{тобто } V(r) = \begin{cases} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 R} \left(3 - \frac{r^2}{R^2} \right) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{r} - \frac{3}{2R} + \frac{r^2}{2R^3} \right), & r \leq R; \\ 0, & r > R. \end{cases}$$

Поправка першого порядку

$$E_{1s}^{(1)} = \int_0^R \psi_{1s}^* \hat{V} \psi_{1s} d\mathbf{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^R |\psi_{1s}|^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{3}{2R} + \frac{r^2}{2R^3} \right) 4\pi r^2 dr.$$

Внаслідок того, що при $r < R = 10^{-15}$ м $e^{-\frac{2r}{a_1}} \approx 1$, а отже,

$$|\psi_{1s}| \approx \frac{1}{\pi r_1^3},$$

де r_1 – перший борівський радіус.

Отже,

$$E_{1s}^{(1)} = \frac{e^2}{\pi\epsilon_0 r_1^3} \int_0^R \left(r - \frac{3}{2R} r^2 + \frac{1}{2R^3} r^4 \right) dr = \frac{e^2}{\pi\epsilon_0 r_1^3} \left(\frac{1}{2} r^2 - \frac{1}{2R} r^3 + \frac{1}{10R^3} r^5 \right) \Big|_0^R =$$

$$= \frac{e^2 R^2}{10\pi\epsilon_0 r_1^3}.$$

Відповідь: $E_{1s}^{(1)} = \frac{e^2 R^2}{10\pi\epsilon_0 r_1^3}.$

2.3 Задачі для самостійного розв'язування

- 2.3.1. Покажіть, що для матричного елемента $V_{mn} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{V} \psi_m^{(0)} d^3x$ виконується рівність

$$V_{nm} = V_{mn}^*.$$

- 2.3.2. На частинку в потенціальній ямі завширшки a з абсолютно непрозорими стінками діє збурення:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < \frac{a}{3}, \quad \frac{2a}{3} < x < a; \\ U_0, & \frac{a}{3} \leq x \leq \frac{2a}{3}. \end{cases}$$

Знайдіть поправку першого порядку до енергії основного стану.

- 2.3.3. Покажіть, що поправка першого порядку $E_n^{(1)}$ до енергетичних рівнів частинки в нескінченно глибокій одновимірній потенціальній ямі для достатньо довільного збурення $V(x)$ за великих значень n не залежить від n .
- 2.3.4. Для зарядженої частинки, що знаходиться в одновимірній нескінченно глибокій потенціальній ямі в основному стані, знайдіть зсуви енергетичних рівнів в однорідному електричному полі в перших двох порядках теорії збурень, а також для поляризованості станів.

- 2.3.5. Гамільтоніан системи залежить від деякого параметра λ так, що $\hat{H}(\lambda) = \hat{h} + \lambda \hat{W}$, де $\hat{h}$ і $\hat{W}$ від λ вже не залежать. Доведіть співвідношення

$$\frac{d^2 E_0(\lambda)}{d\lambda^2} < 0,$$

де $E_0(\lambda)$ – основний рівень цього гамільтоніана. Проілюструйте отриманий результат на прикладі осцилятора і частинки в кулонівському потенціалі.

- 2.3.6. Просторовий ротатор з моментом інерції I та електричним дипольним моментом $\mathbf{d}$ поміщено в електричне поле $\mathbf{E}$, що розглядається як збурення. Знайдіть поляризованість основного стану ротатора.
- 2.3.7. Знайдіть зсув у слабкому електричному полі та поляризованість основного рівня зарядженої частинки в одновимірному δ -потенціалі $U = -\alpha\delta(x)$.
- 2.3.8. Знайдіть наближений вигляд хвильових функцій стаціонарних станів та енергетичні рівні нижньої частини спектра плоского ротатора, що має дипольний момент $\mathbf{d}$, у сильному електричному полі $\mathbf{E}$ такому, що $\mathbf{E}d \gg \frac{\hbar^2}{I}$.
- 2.3.9. Знайдіть наближений вигляд хвильових функцій стаціонарних станів та енергетичні рівні нижньої частини спектра сферичного ротатора, що має дипольний момент $\mathbf{d}$, у сильному електричному полі $\mathbf{E}$ такому, що $\mathbf{E}d \gg \frac{\hbar^2}{I}$.
- 2.3.10. Для частинки в центральному потенціалі $U = -\frac{\alpha}{r^v}$, причому $0 < v < 2$ і $\alpha > 0$, знайдіть енергетичні рівні $E_{n,l}$ з великим значенням моменту $l \gg 1$ і з не дуже великим радіальним числом n_r . У випадку кулонівського потенціалу $v=1$, порівняйте отриманий результат із точним.

3 ВАРІАЦІЙНИЙ МЕТОД

3.1 Основні формули і визначення

Ще один потужний метод знаходження найнижчих енергетичних рівнів – варіаційний метод. Розглянемо функціонал

$$J(\psi, \psi^*) = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx, \quad (3.1)$$

де x – весь набір змінних. Функції ψ вважаються нормованими:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int \psi^*(x) \psi(x) dx = 1. \quad (3.2)$$

Розв'язуємо задачу на умовний екстремум, тобто шукаємо функції, що постачають функціоналу екстремум при додатковій умові нормування. Використовуємо метод Лагранжа, тобто вимагаємо

$$\delta \left\{ \int \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx - \lambda \int \psi^*(x) \psi(x) dx \right\} = 0, \quad (3.3)$$

$$\int \left\{ \delta \psi^* \left(\hat{H} \psi - \lambda \psi \right) + \left(\psi^* \hat{H} - \lambda \psi^* \right) \delta \psi \right\} dx = 0. \quad (3.4)$$

Оскільки $\delta \psi^*$ і $\delta \psi$ вважають незалежними варіаціями, то екстремуми досягаються лише на функціях ψ , що задовольняють рівнянням:

$$\hat{H} \psi = \lambda \psi, \quad \hat{H} \psi^* = \lambda^* \psi^*. \quad (3.5)$$

З виразів (3.5) видно, що умова екстремуму є стаціонарне рівняння Шредінгера, якщо ототожнити $\lambda \equiv E$. Оскільки $\hat{H}$ – ермітів оператор, то $\lambda^* = \lambda$, і рівняння для ψ і ψ^* еквівалентні – одержують одне з одного операцією комплексного спряження ($\hat{H}$ – дійсний оператор). Отже, замість того, щоб розв'язувати рівняння Шредінгера, можна відшукати функції, що постачають екстремум функціоналу J .

Покажемо, що абсолютний мінімум функціоналу J дає хвильова функція основного стану. Візьмемо власні функції гамільтоніана

$$\hat{H} \varphi_n = E_n \varphi_n, \quad \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}, \quad (3.6)$$

і розкладемо за ними довільну функцію ψ :

$$\psi = \sum_n a_n \varphi_n . \quad (3.7)$$

З умови нормування випливає, що

$$\sum_n |a_n|^2 = 1 . \quad (3.8)$$

Підставляючи розкладання (3.7) у функціонал (3.1), отримаємо:

$$J = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{n,m} a_n^* a_m \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_m \rangle = \sum_{n,m} a_n^* a_m E_m \delta_{nm} = \sum_n E_n |a_n|^2 . \quad (3.9)$$

Нехай E_0 – енергія основного стану, тоді $E_n \geq E_0$, і

$$J = \sum_n E_n |a_n|^2 \geq E_0 \sum_n |a_n|^2 = E_0 \Rightarrow J \geq E_0 .$$

Але, якщо $\psi = \varphi_0$, то

$$J = E_0 .$$

Отже, функціонал J має мінімум, і він досягається саме на функції φ_0 . Це його мінімальне значення дорівнює E_0 , що і складає основу варіаційного методу при відшукуванні енергії основного стану.

Варіаційний метод дозволяє також знайти і наступні енергетичні рівні. Нехай знайшли E_0 як мінімум функціонала, що досягається на функції $\psi = \varphi_0$. Будемо шукати енергію E_1 і функцію φ_1 з умови мінімуму функціонала при додаткових обмеженнях:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad \langle \psi | \varphi_0 \rangle = 0 .$$

Доведення майже таке, як і в попередньому випадку. Маємо:

$$J = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_n E_n |a_n|^2 ,$$

де, як і раніше, справедливе (3.8), але тепер із умови $\langle \psi | \varphi_0 \rangle = 0$ випливає, що $a_0 = 0$. Тому

$$J = \sum_{n \geq 1} E_n |a_n|^2 \geq E_1 \sum_{n \geq 1} |a_n|^2 = E_1 .$$

Отже,

$$J \geq E_1 , \quad (3.10)$$

Причому мінімум досягається на $\psi = \varphi_1$.

Вищі енергетичні рівні знаходяться аналогічно. Значення E_n знаходиться як мінімум функціонала на функціях, що задовольняють умовам:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad \langle \psi | \varphi_n \rangle = \langle \psi | \varphi_1 \rangle = \dots = \langle \psi | \varphi_{n-1} \rangle = 0.$$

Дотепер розгляд був точним, але розв'язок варіаційної задачі звичай не простіше, а складніше безпосереднього розв'язку рівняння Шредінгера. Але є ще і наближений метод, і дуже ефективний, – прямий варіаційний метод, або *метод Рітца*. У цьому методі екстремуми шукають не на всій множині квадратично інтегрованих функцій, а лише на пробних функціях, що належать досить вузькому класу. А саме, обирають функції якого-небудь заданого вигляду, але такі, що належать від деякої кількості параметрів:

$$\psi = \psi(x | \alpha, \beta, \dots). \quad (3.11)$$

Тоді і функціонал (3.1):

$$J = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \psi^*(x | \alpha, \beta, \dots) \hat{H} \psi(x | \alpha, \beta, \dots) dx = J(\alpha, \beta, \dots) \quad (3.12)$$

буде функцією цих параметрів, і відшукування його екстремуму зводиться до відшукування екстремуму функції декількох змінних $\alpha, \beta, \dots$, а це вельми проста задача з області звичайного математичного аналізу. Якщо пробні функції заздалегідь нормовані (а це роблять завжди), то мінімум буде знаходитися з розв'язку системи звичайних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{\partial J}{\partial \alpha} = 0, \\ \frac{\partial J}{\partial \beta} = 0, \\ \dots \end{cases} \quad (3.13)$$

звідки отримують значення $\alpha_0, \beta_0, \dots$, для яких, як випливає із строгого розгляду, завжди

$$J(\alpha_0, \beta_0, \dots) \geq E_0. \quad (3.14)$$

Якщо клас пробних функцій обраний вдало, то можна приблизно покласти

$$E_0 = J(\alpha_0, \beta_0, \dots), \quad \varphi_0 = \psi(x | \alpha_0, \beta_0, \dots). \quad (3.15)$$

Отже, головне мистецтво полягає у виборі „вдалого“ класу пробних функцій. Тут потрібно використовувати усю наявну інформацію, доповнюючи її інтуїцією. Наступні рівні знаходять так, як описано вище. Функція ψ береться з того ж класу, але не лише нормованою, а й ортогональною до наближеної функції ϕ_0 основного стану, вже знайденої. Практично метод використовують для знаходження декількох нижніх рівнів, оскільки з ростом номера рівня різко зростають обчислювальні складнощі через множину додаткових умов.

3.2 Приклади розв'язування задач

Приклад 3.2.1. Знайдіть варіаційним методом енергію основного рівня частинки в потенціалі:

$$U = \begin{cases} F_0 x, & x \geq 0; \\ \infty, & x < 0, \end{cases}$$

використовуючи пробні функції виду: а) $\psi = Ax e^{-\alpha x}$;

б) $\psi = Bx e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$ при $x \geq 0$. Порівняйте з точним значенням.

Розв'язок

Розрахуємо середню енергію $\bar{E}(\alpha)$ та знайдемо її мінімальне значення $\min \bar{E} \equiv \bar{E}(\alpha_0)$. Відповідно до основної ідеї варіаційного методу його можна розглядати як деяке наближене значення енергії основного стану $E_{0, \text{або}} = \bar{E}(\alpha_0)$. Пробні функції, що використовуються, відображають характерні властивості точної хвильової функції основного стану $\psi_0(x)$, що впливають із загальних міркувань: 1) умова $\psi_0(x) \sim x$ при $x \rightarrow 0$; 2) швидке (експоненційне) спадання на великих відстанях; 3) відсутність нулів (крім граничних точок); 4) її плавний монотонний характер по різні боки від екстремальної точки. Внаслідок цього можна очікувати, що відмінність $E_{0, \text{або}}$ від точного значення E_0 буде не дуже великою.

а) З умови нормування $\int_0^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$ маємо:

$$\begin{aligned} A^2 \int_0^{\infty} x^2 e^{-2\alpha x} dx &= -\frac{A^2}{2\alpha} x^2 e^{-2\alpha x} \Big|_0^{\infty} + \frac{A^2}{\alpha} \int_0^{\infty} x e^{-2\alpha x} dx = \frac{A^2}{\alpha} \int_0^{\infty} x e^{-2\alpha x} dx = \\ &= -\frac{A^2}{2\alpha^2} x e^{-2\alpha x} \Big|_0^{\infty} + \frac{A^2}{2\alpha^2} \int_0^{\infty} e^{-2\alpha x} dx = \frac{A^2}{2\alpha^2} \int_0^{\infty} e^{-2\alpha x} dx = -\frac{A^2}{4\alpha^3} e^{-2\alpha x} \Big|_0^{\infty} = \\ &= \frac{A^2}{4\alpha^3} = 1, \end{aligned}$$

тому $A = \sqrt{4\alpha^3}$ і $\psi = \sqrt{4\alpha^3} x e^{-\alpha x}$.

Середня енергія:

$$\begin{aligned} \bar{E}(\alpha) &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx = 4\alpha^3 \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + F_0 x \right) x e^{-\alpha x} dx = \\ &= 4\alpha^3 F_0 \int_0^{\infty} x^3 e^{-2\alpha x} dx - \frac{2\alpha^3 \hbar^2}{m} \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x} \frac{d^2}{dx^2} (x e^{-\alpha x}) dx = -2\alpha^2 F_0 x^3 e^{-2\alpha x} \Big|_0^{\infty} + \\ &+ 6\alpha^2 F_0 \int_0^{\infty} x^2 e^{-2\alpha x} dx - \frac{2\alpha^3 \hbar^2}{m} \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x} \frac{d}{dx} (e^{-\alpha x} - \alpha x e^{-\alpha x}) dx = \frac{3F_0}{2\alpha} - \frac{2\alpha^3 \hbar^2}{m} \times \\ &\times \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x} (-\alpha e^{-\alpha x} - \alpha e^{-\alpha x} + \alpha^2 x e^{-\alpha x}) dx = \frac{3F_0}{2\alpha} + \frac{4\alpha^4 \hbar^2}{m} \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x} dx - \\ &- \frac{2\alpha^5 \hbar^2}{m} \int_0^{\infty} x^2 e^{-2\alpha x} dx = \frac{3F_0}{2\alpha} + \frac{\hbar^2 \alpha^2}{m} - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} = \frac{3F_0}{2\alpha} + \frac{\hbar^2 \alpha^2}{m}. \end{aligned}$$

З умови мінімуму $\bar{E}(\alpha)$ маємо:

$$\frac{d\bar{E}(\alpha)}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{3F_0}{2\alpha} + \frac{\hbar^2 \alpha^2}{m} \right) = -\frac{3F_0}{2\alpha^2} + \frac{\hbar^2 \alpha}{m} = 0,$$

звідки

$$\alpha_0 = \sqrt[3]{\frac{3mF_0}{2\hbar^2}}.$$

Тому

$$\begin{aligned} \min \bar{E} \equiv \bar{E}(\alpha_0) = E_{0, \text{вар}} &= \frac{3F_0}{2\alpha_0} + \frac{\hbar^2 \alpha_0^2}{2m} = \frac{3F_0}{2} \left(\frac{2\hbar^2}{3mF_0} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3mF_0}{2\hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} = \\ &= \left(\frac{54F_0^3 \hbar^2}{24mF_0} \right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{3mF_0 \hbar^3}{2^2 \hbar^2 m^{\frac{3}{2}}} \right)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{9F_0^2 \hbar^2}{4m} \right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{9F_0^2 \hbar^2}{32m} \right)^{\frac{1}{3}} = \\ &= \frac{3}{2} \left(\frac{9F_0^2 \hbar^2}{4m} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{243}{32} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{F_0^2 \hbar^2}{m} \right)^{\frac{1}{3}} \approx 1,966 \left(\frac{F_0^2 \hbar^2}{m} \right)^{\frac{1}{3}}. \end{aligned}$$

Отже, маємо

$$E_{0, \text{вар}} \approx 1,966 \sqrt[3]{\frac{F_0^2 \hbar^2}{m}}. \quad (1)$$

б) З умови нормування $\int_0^\infty |\psi(x)|^2 dx = 1$ маємо:

$$B^2 \int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{B^2}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}},$$

тому $B = 2\sqrt[4]{\frac{\alpha^3}{\pi}}$ і $\psi = 2\sqrt[4]{\frac{\alpha^3}{\pi}} x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}.$

Середня енергія:

$$\begin{aligned} \bar{E}(\alpha) &= \int_{-\infty}^\infty \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx = 4\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \int_0^\infty x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + F_0 x \right) x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx = \\ &= 4F_0 \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \int_0^\infty x^3 e^{-\alpha x^2} dx - \frac{2\hbar^2}{m} \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \int_0^\infty x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \frac{d^2}{dx^2} \left(x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \right) dx = \frac{2F_0}{\sqrt{\pi\alpha}} - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{2\hbar^2}{m}\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}\int_0^\infty x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \frac{d}{dx}\left(e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} - \alpha x^2 e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}\right) dx = \frac{2F_0}{\sqrt{\pi\alpha}} - \frac{2\hbar^2}{m}\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \times \\
& \times \int_0^\infty x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \left(-\alpha x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} - 2\alpha x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} + \alpha^2 x^3 e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}\right) dx = \frac{2F_0}{\sqrt{\pi\alpha}} - \frac{2\hbar^2}{m}\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \times \\
& \times \int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} (-3 + \alpha x^2) dx = \frac{2F_0}{\sqrt{\pi\alpha}} + \frac{6\hbar^2\alpha^2}{m}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} dx - \frac{2\hbar^2\alpha^3}{m}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \times \\
& \times \int_0^\infty x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{2F_0}{\sqrt{\pi\alpha}} + \frac{6\hbar^2\alpha^2}{m}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha\sqrt{\alpha}} - \frac{2\hbar^2\alpha^3}{m}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\frac{3\sqrt{\pi}}{8\alpha^2\sqrt{\alpha}} = \frac{2F_0}{\sqrt{\pi\alpha}} + \\
& + \frac{3\hbar^2\alpha}{2m} - \frac{3\hbar^2\alpha}{4m} = \frac{3\hbar^2\alpha}{4m} + \frac{2F_0}{\sqrt{\pi\alpha}}.
\end{aligned}$$

З умови мінімуму $\bar{E}(\alpha)$ маємо:

$$\frac{d\bar{E}(\alpha)}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha}\left(\frac{3\hbar^2\alpha}{2m} + \frac{2F_0}{\sqrt{\pi\alpha}}\right) = \frac{3\hbar^2}{4m} - \frac{F_0}{\sqrt{\pi\alpha^3}} = 0,$$

звідки

$$\alpha_0 = \sqrt[3]{\frac{16m^2F_0^2}{9\pi\hbar^4}}.$$

Тому

$$\begin{aligned}
\min \bar{E} \equiv \bar{E}(\alpha_0) = E_{0, \text{вар}} &= \frac{3\hbar^2\alpha_0}{4m} + \frac{2F_0}{\sqrt{\pi\alpha_0}} = \frac{3\hbar^2}{4m}\left(\frac{16m^2F_0^2}{9\pi\hbar^4}\right)^{\frac{1}{3}} + \\
&+ \frac{2F_0}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{3\hbar^2\sqrt{\pi}}{4mF_0}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{27\hbar^6 16m^2F_0^2}{64m^3 9\pi\hbar^4}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{8F_0^3 3\hbar^2\pi^{\frac{1}{2}}}{4mF_0\pi^{\frac{3}{2}}}\right)^{\frac{1}{3}} = \\
&= \left(\frac{3\hbar^2F_0^2}{4\pi m}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{24\hbar^2F_0^2}{4\pi m}\right)^{\frac{1}{3}} = 3\left(\frac{3\hbar^2F_0^2}{4\pi m}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{81}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \times
\end{aligned}$$

$$\times \left(\frac{\hbar^2 F_0^2}{m} \right)^{\frac{1}{3}} \approx 1,861 \left(\frac{\hbar^2 F_0^2}{m} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Отже, маємо

$$E_{0, \text{ вар}} \approx 1,861 \sqrt[3]{\frac{\hbar^2 F_0^2}{m}}. \quad (2)$$

Внаслідок того, що варіаційний розрахунок дає обмеження на значення енергії основного рівня зверху, заздалегідь можна стверджувати, що з результатів (1) і (2) більш точним є другий, точне значення

$$E_0 = 1,856 \sqrt[3]{\frac{\hbar^2 F_0^2}{m}}.$$

Відповідь: а) $E_{0, \text{ вар}} \approx 1,861 \sqrt[3]{\frac{\hbar^2 F_0^2}{m}}$; б) $E_{0, \text{ вар}} \approx 1,861 \sqrt[3]{\frac{\hbar^2 F_0^2}{m}}$.

Приклад 3.2.2. За допомогою варіаційного методу визначте енергію основного стану лінійного гармонічного осцилятора.

Пробну функцію оберіть у вигляді $\psi(x) = A e^{-\frac{x^2}{2\beta}}$.

Розв'язок

Нормуючи пробну функцію, знаходимо:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{\beta}} dx = A^2 \sqrt{\pi\beta} = 1,$$

$$A = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi\beta}}.$$

Отже,

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi\beta}} e^{-\frac{x^2}{2\beta}}.$$

Тоді енергія осцилятора

$$\begin{aligned}
\bar{E} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx = \frac{1}{\sqrt{\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\beta}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m_e \omega^2 x^2}{2} \right) e^{-\frac{x^2}{2\beta}} dx = \\
&= \frac{m_e \omega^2}{2\sqrt{\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{2\beta}} dx - \frac{\hbar^2}{2m_e \beta \sqrt{\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\beta}} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\frac{x^2}{2\beta}} dx = \frac{m_e \omega^2 \beta}{4} + \\
&+ \frac{\hbar^2}{2m_e \beta \sqrt{\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\beta}} \frac{d}{dx} \left(x e^{-\frac{x^2}{2\beta}} \right) dx = \frac{m_e \omega^2 \beta}{4} + \frac{\hbar^2}{2m_e \beta \sqrt{\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\beta}} dx - \\
&- \frac{\hbar^2}{4m_e \beta^2 \sqrt{\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{2\beta}} dx = \frac{m_e \omega^2 \beta}{4} + \frac{\hbar^2}{2m_e \beta} - \frac{\hbar^2}{4m_e \beta} = \frac{m_e \omega^2 \beta}{4} + \frac{\hbar^2}{4m_e \beta}.
\end{aligned}$$

Прирівнюючи варіацію $\bar{E}$ до нуля, дістаємо рівняння

$$\delta \bar{E} = \left(-\frac{\hbar^2}{4m_e \beta^2} + \frac{m_e \omega^2}{4} \right) \delta \beta = 0,$$

з якого знаходимо

$$\beta = \frac{\hbar}{m_e \omega}.$$

Тоді

$$E_0 = E_{\min} = \frac{\hbar \omega}{2}.$$

Одержаний результат співпадає з точним.

$$\text{Відповідь: } E_0 = \frac{\hbar \omega}{2}.$$

Приклад 3.2.3. Частинка масою m_0 перебуває в потенціальному полі

$U(x) = U_0 x^4$. Визначте за допомогою варіаційного методу енергію основного стану частинки, обравши

пробну функцію у вигляді $\psi(x) = A e^{-\frac{x^2}{2\beta}}$.

Розв'язок

Нормована хвильова функція має вигляд (див. попередній приклад):

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi\beta}} e^{-\frac{x^2}{2\beta}}.$$

Тоді енергія частинки

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx = \frac{1}{\sqrt{\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\beta}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + U_0 x^4 \right) e^{-\frac{x^2}{2\beta}} dx = \\ &= \frac{U_0}{\sqrt{\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\frac{x^2}{2\beta}} dx - \frac{\hbar^2}{2m_0 \sqrt{\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\beta}} \frac{d^2}{dx^2} \left(e^{-\frac{x^2}{2\beta}} \right) dx = \\ &= \frac{3U_0}{4} \beta^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0 \beta \sqrt{\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\beta}} \frac{d}{dx} \left(x e^{-\frac{x^2}{2\beta}} \right) dx = \frac{3U_0}{4} \beta^2 + \\ &+ \frac{\hbar^2}{2m_0 \beta \sqrt{\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\beta}} dx - \frac{\hbar^2}{2m_0 \beta^2 \sqrt{\pi\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{2\beta}} dx = \frac{3U_0}{4} \beta^2 + \frac{\hbar^2}{4m_0 \beta}. \end{aligned}$$

Прирівнюючи варіацію $\bar{E}$ до нуля, отримуємо:

$$\delta \bar{E} = \left(\frac{\hbar^2}{4m_0 \beta^2} + \frac{3U_0 \beta}{4} \right) \delta \beta = 0,$$

Звідки

$$\beta = \sqrt[3]{\frac{\hbar^2}{6m_0 U_0}}.$$

Підставляючи знайдене значення β у вираз для $\bar{E}$, маємо

$$E_0 = \bar{E}_{\min} = \frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\hbar^4 U_0}{4m_0^2}} = \frac{3\hbar}{4} \sqrt[3]{\frac{3\hbar U_0}{4m_0^2}}.$$

Відповідь: $E_0 = \frac{3\hbar}{4} \sqrt[3]{\frac{3\hbar U_0}{4m_0^2}}.$

3.3 Задачі для самостійного розв'язування

- 3.3.1. Знайдіть варіаційним методом енергію основного рівня частинки в потенціалі:

$$U = \begin{cases} U_0 x, & x \geq 0; \\ \infty, & x < 0, \end{cases}$$

використовуючи пробні функції виду: а) $\psi = Ax e^{-\alpha x}$; б)

$\psi = Bx e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$ при $x \geq 0$. Порівняйте з точним значенням.

- 3.3.2. Знайдіть варіаційним методом енергію основного рівня частинки для δ -ями з пробною функцією $\psi = A(a + |x|)^{-v}$.
- 3.3.3. Знайдіть варіаційним методом енергію основного рівня частинки для лінійного осцилятора з пробною функцією $\psi = A(a^2 + x^2)^{-\frac{v}{2}}$, v – ціле число.
- 3.3.4. Знайдіть варіаційним методом енергію основного рівня частинки для кулонівського потенціалу з пробною функцією $\psi = A(a + r)^{-v}$, a , v – варіаційні параметри.
- 3.3.5. Знайдіть енергію: а) основного, б) першого збудженого рівнів частинки в нескінченно глибокій одновимірній потенціальній ямі, апроксимуючи власні функції гамільтоніана найпростішими поліномами, що задовольняють накладеним умовам.
- 3.3.6. Для двох частинок однакової маси m , що знаходяться в нескінченно глибокій потенціальній ямі і взаємодіють одна з одною як непроникні точки, знайдіть енергію основного рівня, апроксимуючи хвильову функцію основного стану поліномом, який задовольняє даним умовам. Порівняйте з точним результатом.
- 3.3.7. Знайдіть варіаційним методом енергію нижнього p -рівня частинки в нескінченно глибокій сферичній потенціальній ямі радіусом a , скориставшись пробною функцією виду $R(r) = Ar(a^v - r^v)$ при $r \leq a$, де v – варіаційний параметр ($\Psi_{l=1,m}(r) = R(r)Y_{1m}(n)$). Порівняйте з точним значенням.
- 3.3.8. Для основного стану частинки в одновимірній потенціальній δ -ямі, $U_0(x) = -\alpha\delta(x)$, знайдіть варіаційним методом зсув рі-

внів під дією слабкого однорідного поля, тобто за рахунок збурення $\hat{V} = F_0 x$, скориставшись пробною функцією

$$\psi(x) = C\psi_0^{(0)}(x) \left(1 + \varepsilon F_0 x e^{-\gamma|x|}\right), \quad \psi_0^{(0)}(x) = \sqrt{\kappa_0} e^{-\kappa_0|x|},$$

де $\psi_0^{(0)}(x)$ – хвильова функція незбуреного стану, а ε і γ – варіаційні параметри. Порівняйте з точним результатом.

- 3.3.9. Виходячи з варіаційного принципу і використовуючи пробні функції у вигляді $\psi(r) = C e^{-\kappa r}$, де $\kappa > 0$ – варіаційний параметр, отримайте достатню умову існування в центральному потенціалі $U(r)$ (причому $U(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$) зв'язаного стану частинки.
- 3.3.10. Дослідіть енергетичний спектр частинки в двовимірному потенціальному полі $U(x, y) = -U_1(x)U_2(y)$ методом *мультиплікативного варіювання* (обираючи пробну функцію у вигляді $\psi = \psi_1(x)\psi_2(y)$).

4 МЕТОД ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ПОВЕРХНІ МЕТАЛУ

4.1 Основні формули і визначення

Початковий пункт методу функціоналу густини (ФГ) полягає в доведенні Хоенбергом і Коном теореми про існування універсального функціоналу енергії системи електронів, які знаходяться в полі зовнішнього потенціалу $v(\mathbf{r})$. Для основного стану системи електронів $v(\mathbf{r})$ є одночастинковим функціоналом електронної густини, а тому для всіх $n(\mathbf{r})$, відповідних одному і тому ж повному числу електронів $N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, функціонал $E[n(\mathbf{r})]$ буде мінімальним і дорівнюватиме енергії основного стану E_n тільки для „правильної“ густини $n(\mathbf{r})$.

Під „правильною“ $n(\mathbf{r})$ розуміють електронну густину, відповідну хвильовим функціям електронів основного стану.

Отже, енергію основного стану запишемо через електронну густину $n(\mathbf{r})$, як основну змінну, у вигляді

$$E[n] = \int g[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (4.1)$$

де $g[n(\mathbf{r})]$ – густина енергії, в якій враховують наступні складові: електростатичну, кінетичну, обмінну, кореляційну й інші енергії.

В атомній системі одиниць ($e = m = \hbar = c = 1$)

$$E_F(\mathbf{r}) = \frac{p_F^2(\mathbf{r})}{2} = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}). \quad (4.2)$$

Отже, для густини кінетичної енергії маємо

$$g_t(\mathbf{r}) = \frac{3}{5} E_F(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}). \quad (4.3)$$

Уведення поправок до кінетичної енергії, зумовлених неоднорідністю $n(\mathbf{r})$, що походять від квантових ефектів при розкладанні енергії по параметру квазікласичності, приводить до формули Вейцзекера – Кіржніца, яка враховує перший член

$$g_g(\mathbf{r}) = \frac{1}{72} \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})}. \quad (4.4)$$

Зменшення електростатичної енергії електронного газу, зумовлене обмінною взаємодією електронів, опишемо за допомогою формули, отриманої в наближенні Хартрі – Фока

$$g_{ex}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi^4} J(\mathbf{r}), \quad (4.5)$$

де $J(\mathbf{r}) = 4\pi p_F^4(\mathbf{r})$ – обмінний інтеграл, залежний від густини електронів в даній точці простору.

Отже,

$$g_{ex}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}). \quad (4.6)$$

Тепер для кореляційної енергії використаємо інтерполяційну формулу Вігнера:

$$g_{\text{cor}}(\mathbf{r}) = -0,056 \frac{n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})}{0,079 + n^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r})}, \quad (4.7)$$

достатньо точну для густини електронів, які наявні в реальних металах ($2 < r_s < 6$), тоді як формула Геллмана – Бракнера коректна тільки при високій густині, коли r_s незначне. Тож для густини енергії маємо:

$$g[n] = \varphi n + 0,3 \left(3\pi^2 \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{5}{3}} - 0,75 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} - 0,056 \frac{n^{\frac{4}{3}}}{0,079 + n^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{72} \frac{|\nabla n|^2}{n}. \quad (4.8)$$

Функціонал енергії

$$E[n] = \int \varphi(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + G[n], \quad (4.9)$$

де $G[n]$ включає кінетичну, обмінну, градієнтну і кореляційну енергії.

Підкреслимо, що точний вид функціоналу $G[n]$ невідомий, що пов'язано як з апроксимаціями для кореляційної енергії, так і (особливо) з нелокальною залежністю від густини. Проте описаний вище вигляд $G[n]$, який враховує першу градієнтну поправку, придатний для дослідження поверхневих властивостей.

Для визначення „правильної“ функції густини електронного розподілу $n(\mathbf{r})$ методом ФГ необхідно вирішити варіаційну задачу для знаходження мінімального значення $E[n]$:

$$\frac{\partial}{\partial n} \{E[n] - \mu N\} = 0, \quad (4.10)$$

де $\mu = \frac{\partial E[n]}{\partial N}$ – множник Лагранжа за умови збереження повного числа електронів $N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$; значення μ відповідає хімічному потенціалу системи електронів.

Потенціал $\varphi(\mathbf{r})$ підкоряється рівнянню Пуассона з повною густиною заряду електронів та йонів:

$$\Delta \varphi(\mathbf{r}) = 4\pi [n_+(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r})], \quad (4.11)$$

де $\frac{4}{3} \pi r_s^3 = n_+^{-1}$.

Розглянемо плоску межу металу, зовнішню нормаль до якої виберемо за вісь z , так що область простору, зайнята металом, відповідає $z < 0$. Ефекти, пов'язані з тривимірністю металу, а саме залежності всіх величин від координат x і y у площинах, паралельних поверхні, не враховуватиме. Такі ефекти розглядаються при обговоренні адсорбції на металевій поверхні, деформації металу в площині xy й інших випадках, що виходить за коло наших задач. Отже, електронну густину й електростатичний потенціал вважатимемо функціями тільки координати z . Для визначення електронного розподілу поблизу поверхні металу можна застосувати метод пробних функцій.

Використовуючи модель металу „желе“, в якій йони замінені фоном однорідного позитивного заряду густини n_+ , перепишемо рівняння Пуассона (4.11) у вигляді

$$\frac{d^2}{dz^2} \varphi(z) = 4\pi [n_+ \theta(-z) - n(z)], \quad (4.12)$$

де $\theta(z)$ – ступінчаста функція

$$\theta(z) = \begin{cases} 1, & z > 0 \\ 0, & z < 0. \end{cases}$$

У наближенні Томаса – Фермі

$$E_{\text{TF}} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{2} \varphi(z) n(z) + \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n(z)^{\frac{5}{3}} \right] dz. \quad (4.13)$$

Підставляючи (4.12) в (4.13) і варіюючи, знаходимо

$$\begin{cases} \varphi(z) = \frac{2\pi n_+}{\beta^2} e^{\beta z} - \frac{4\pi n_+}{\beta^2}, & z < 0, \\ \varphi(z) = -\frac{2\pi n_+}{\beta^2} e^{-\beta z}, & z > 0. \end{cases} \quad (4.14)$$

Підставляючи (4.14) в рівняння Пуассона (4.12), для функції електронної густини маємо

$$\begin{cases} n(z) = n_+ \left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta z} \right), & z < 0, \\ n(z) = \frac{1}{2} n_+ e^{-\beta z}, & z > 0. \end{cases} \quad (4.15)$$

Функції (4.14) і (4.15) використовуватимуться як пробні при мінімізації функціоналу енергії (4.1). Параметр β є варіаційним. Величина β^{-1} є характерною товщиною поверхневого шару поблизу межі металу, на якій різко змінюється електронна густина

4.2 Приклади розв'язування задач

Приклад 4.2.1. Оцініть внесок обмінної енергії електронного газу в міжфазну енергію при $z < 0$.

Розв'язок

Обмінна поверхнева енергія визначається так:

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{ex}} &= \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_{-\infty}^0 \left[n^{\frac{4}{3}}(z) - n_1^{\frac{4}{3}} \right] dz = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{n_1^{\frac{4}{3}}} \int_{-\infty}^0 \left[\left(\frac{n(z)}{n_1} \right)^{\frac{4}{3}} - 1 \right] dz = \\ &= E_{\text{ex}} \int_{-\infty}^0 \left[\left(1 - \frac{\alpha}{2} e^{\beta z} \right)^{\frac{4}{3}} - 1 \right] dz,\end{aligned}\quad (1)$$

$$\text{де введене позначення } E_{\text{ex}} \equiv \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{n_1^{\frac{4}{3}}}.\quad (2)$$

Для розрахунку інтеграла (1) зробимо заміну

$$1 - \frac{\alpha}{2} e^{\beta z} = y^3,\quad (3)$$

$$\text{з якої випливає } -\frac{\alpha\beta}{2} e^{\beta z} dz = 3y^2 dy,\quad dz = \frac{3y^2 dy}{\beta(y^3 - 1)},\quad (4)$$

а межі інтегрування

z	$-\infty$	0
y	1	$\left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)^{\frac{1}{3}}$

Тому

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{ex}} &= E_{\text{ex}} \int_1^{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}} \frac{(y^4-1)3y^2}{\beta(y^3-1)} dy = \frac{3E_{\text{ex}}}{\beta} \left[\int_1^{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}} \frac{y^6}{y^3-1} dy - \int_1^{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}} \frac{y^2}{y^3-1} dy \right] = \\ &= \frac{3E_{\text{ex}}}{\beta} (I'_{\text{ex}} + I''_{\text{ex}}) \Big|_1^{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}};\end{aligned}\quad (5)$$

$$\begin{aligned}I'_{\text{ex}} &= \int \frac{y^6}{y^3-1} dy = \int \frac{y^6-1+1}{y^3-1} dy = \int \frac{y^6-1}{y^3-1} dy + \int \frac{dy}{y^3-1} = \\ &= \int \frac{(y^3-1)(y^3+1)}{y^3-1} dy + \int \frac{dy}{y^3-1} = \int (y^3+1) dy + \int \frac{dy}{y^3-1} = \\ &= \frac{1}{4}y^4 + y + \int \frac{dy}{(y-1)(y^2+y+1)} = \frac{1}{4}y^4 + y - \frac{1}{6} \ln \frac{y^2+y+1}{(y-1)^2} - \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2y+1}{\sqrt{3}};\end{aligned}$$

$$I''_{\text{ex}} = - \int \frac{y^2}{y^3-1} dy = - \frac{1}{3} \ln |y^3-1|;$$

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{ex}} &= \frac{3E_{\text{ex}}}{\beta} \left[\frac{y^4}{4} + y - \frac{1}{6} \ln \frac{y^2+y+1}{(y-1)^2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2y+1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{3} \ln |y^3-1| \right] \Big|_1^{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}} = \\ &= \frac{3E_{\text{ex}}}{\beta} \left[\frac{y^4}{4} + y - \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2y+1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{6} \ln \frac{y^2+y+1}{(y-1)^2} - \frac{1}{3} \ln |y^3-1| \right] \Big|_1^{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}} = \\ &= \frac{3E_{\text{ex}}}{\beta} \left[\frac{y^4}{4} + y - \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2y+1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{6} \ln \frac{y^2+y+1}{(y-1)^2} - \frac{1}{3} \ln |y-1| - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{3} \ln (y^2+y+1) \right] \Big|_1^{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}} = \frac{3E_{\text{ex}}}{\beta} \left[\frac{y^4}{4} + y - \frac{1}{2} \ln (y^2+y+1) - \right.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2y+1}{\sqrt{3}} \Big|_1^{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}} = \frac{E_{\text{ex}}}{\beta} \left[\frac{3}{4} \left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{4}{3}} + 3 \left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}} - \right. \\
& - \frac{3}{2} \ln \left(\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{2}{3}} + \left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}} + 1 \right) - \frac{3}{4} - 3 + \frac{3}{2} \ln 3 - \\
& \left. - \frac{3}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2 \left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}} + 1}{\sqrt{3}} + \frac{3}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{3}{\sqrt{3}} \right].
\end{aligned}$$

Остаточно для обмінної енергії матимемо:

$$\begin{aligned}
\sigma_{\text{ex}} = \frac{E_{\text{ex}}}{\beta} & \left[\frac{3}{4} \left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{4}{3}} + 3 \left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{3}{2} \ln \left(\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{2}{3}} + \left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}} + 1 \right) - \right. \\
& \left. - \frac{3}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2 \left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}} + 1}{\sqrt{3}} - 0,2893 \right].
\end{aligned}$$

Відповідь:

$$\begin{aligned}
\sigma_{\text{ex}} = \frac{E_{\text{ex}}}{\beta} & \left[\frac{3}{4} \left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{4}{3}} + 3 \left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{3}{2} \ln \left(\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{2}{3}} + \left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}} + 1 \right) - \right. \\
& \left. - \frac{3}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2 \left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}} + 1}{\sqrt{3}} - 0,2893 \right].
\end{aligned}$$

Приклад 4.2.2. Оцініть внесок кінетичної енергії електронного газу в міжфазну енергію при $z < 0$.

Розв'язок

Кінетична поверхнева енергія визначається так:

$$\sigma_t = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int_{-\infty}^0 \left[n^{\frac{5}{3}}(z) - \bar{n}_1^{\frac{5}{3}} \right] dz = E_{tl} \int_{-\infty}^0 \left[\left(\frac{n(z)}{\bar{n}_1} \right)^{\frac{5}{3}} - 1 \right] dz, \quad (1)$$

де введено позначення

$$E_{tl} \equiv \frac{3}{10} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \bar{n}_1^{\frac{5}{3}}; \quad (2)$$

$$\frac{n(z)}{\bar{n}_1} = 1 - \frac{\alpha}{2} e^{\beta z}. \quad (3)$$

Внаслідок цього

$$\sigma_t = E_{tl} \int_{-\infty}^0 \left[\left(1 - \frac{\alpha}{2} e^{\beta z} \right)^{\frac{5}{3}} - 1 \right] dz. \quad (4)$$

Для розрахунку інтеграла (4) зробимо заміну

$$1 - \frac{\alpha}{2} e^{\beta z} = y^3, \quad (5)$$

$$\text{з якої випливає } -\frac{\alpha\beta}{2} e^{\beta z} dz = 3y^2 dy, \quad dz = \frac{3y^2 dy}{\beta(y^3 - 1)}, \quad (6)$$

а межі інтегрування

z	$-\infty$	0
y	1	$\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}$

Отже, інтеграл (4) набуває вигляду:

$$\sigma_t = \frac{3E_{tl}}{\beta} \int_1^{\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}} \frac{(y^5 - 1)y^2}{y^3 - 1} dy = \frac{3E_{ex}}{\beta} \left[\int_1^{\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}} \frac{y^7}{y^3 - 1} dy - \int_1^{\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}} \frac{y^2}{y^3 - 1} dy \right] =$$

$$= \frac{3E_{\text{ex}}}{\beta} (I'_t + I''_t) \Big|_1^{\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}}. \quad (7)$$

Розрахуємо тепер окремо інтеграли, що входять у (7):

$$\begin{aligned} I'_t &= \int \frac{y^7}{y^3 - 1} dy = \int \frac{y^7 - y^4 + y^4 - y + y}{y^3 - 1} dy = \int y^4 dy + \int y dy + \int \frac{y dy}{y^3 - 1} = \\ &= \frac{y^5}{5} + \frac{y^2}{2} - \frac{1}{6} \ln \frac{y^2 + y + 1}{(y - 1)^2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2y + 1}{\sqrt{3}}; \end{aligned}$$

$$I''_t = - \int \frac{y^2}{y^3 - 1} dy = - \frac{1}{3} \ln |y^3 - 1| = - \frac{1}{3} \ln |y - 1| - \frac{1}{3} \ln (y^2 + y + 1).$$

Отже,

$$\begin{aligned} \sigma_t &= \frac{3E_{\text{ex}}}{\beta} \left(\frac{y^5}{5} + \frac{y^2}{2} - \frac{1}{6} \ln \frac{y^2 + y + 1}{(y - 1)^2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2y + 1}{\sqrt{3}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{3} \ln |y - 1| - \frac{1}{3} \ln (y^2 + y + 1) \right) \Big|_1^{\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}} = \frac{3E_{\text{ex}}}{\beta} \left(\frac{y^5}{5} + \frac{y^2}{2} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \ln (y^2 + y + 1) + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2y + 1}{\sqrt{3}} \right) \Big|_1^{\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}}} = \frac{E_{\text{ex}}}{\beta} \times \\ &\quad \times \left(\frac{3}{5} \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{5}{3}} - \frac{3}{5} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{2}{3}} - \frac{3}{2} + \frac{3}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}} + 1}{\sqrt{3}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{3}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{3}{\sqrt{3}} - \frac{3}{2} \ln \left(\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{2}{3}} + \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)^{\frac{1}{3}} + 1 \right) + \frac{3}{2} \ln 3 \right). \end{aligned}$$

Остаточно матимемо

$$\sigma_t = \frac{E_{\text{ex}}}{\beta} \left(0,6 \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)^{\frac{5}{3}} + 1,5 \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)^{\frac{2}{3}} + \sqrt{3} \operatorname{arctg} \frac{2 \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)^{\frac{1}{3}} + 1}{\sqrt{3}} - \right. \\ \left. - 1,5 \ln \left(\left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)^{\frac{2}{3}} + \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)^{\frac{1}{3}} + 1 \right) - 2,26588 \right).$$

Відповідь:

$$\sigma_t = \frac{E_{\text{ex}}}{\beta} \left(0,6 \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)^{\frac{5}{3}} + 1,5 \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)^{\frac{2}{3}} + \sqrt{3} \operatorname{arctg} \frac{2 \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)^{\frac{1}{3}} + 1}{\sqrt{3}} - \right. \\ \left. - 1,5 \ln \left(\left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)^{\frac{2}{3}} + \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)^{\frac{1}{3}} + 1 \right) - 2,26588 \right).$$

Приклад 4.2.3. Обчисліть кінетичну і електростатичну поверхневі енергії в залежності від параметрів β і r_s .

Розв'язок

Кінетична поверхнева енергія визначається так:

$$\sigma_t = \int_{-\infty}^0 dz \cdot [g_t(n(z)) - g_t(n_+)] + \int_0^{\infty} dz \cdot g_t(n(z)) \theta, \quad (1)$$

де $g_t(n(z))$ – густина кінетичної енергії (4.3); $n(z)$ – функція електронної густини (4.15); $n_+ = \left(\frac{4}{3} \pi r_s^3 \right)^{-1}$ – густина заряду йонів.

Проведемо розрахунок

$$\begin{aligned}
\sigma_t &= \int_{-\infty}^0 dz \cdot [g_t(n(z)) - g_t(n_+)] + \int_0^{\infty} dz \cdot g_t(n(z)) = \\
&= \frac{3}{10} \int_{-\infty}^0 \left[(3\pi^2 n(z))^{\frac{2}{3}} n(z) - (3\pi^2 n_+)^{\frac{2}{3}} n_+ \right] dz + \frac{3}{10} \int_0^{\infty} \left[(3\pi^2 n(z))^{\frac{2}{3}} n(z) \right] dz = \\
&= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n_+^{\frac{5}{3}} \left[\int_{-\infty}^0 \left(\left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta z} \right)^{\frac{2}{3}} \left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta z} \right) - 1 \right) dz + \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{2} e^{-\beta z} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{2} e^{-\beta z} dz \right] = \\
&= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n_+^{\frac{5}{3}} \left[\int_{-\infty}^0 \left(\left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta z} \right)^{\frac{5}{3}} - 1 \right) dz - \frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{2} e^{-\beta z} \right)^{\frac{2}{3}} d \left(\frac{1}{2} e^{-\beta z} \right) \right] = \\
&= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n_+^{\frac{5}{3}} \left[\int_{-\infty}^0 \left(1 - \frac{5}{3} \frac{1}{2} e^{\beta z} + \frac{1}{2} \frac{5}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4} e^{2\beta z} - 1 \right) dz - \frac{1}{\beta} \frac{3}{5} \left(\frac{1}{2} e^{-\beta z} \right)^{\frac{5}{3}} \Big|_0^{\infty} \right] = \\
&= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n_+^{\frac{5}{3}} \left[\int_{-\infty}^0 \left(-\frac{5}{6} e^{\beta z} + \frac{5}{36} e^{2\beta z} \right) dz - \frac{1}{\beta} \frac{3}{5} \left(0 - \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{5}{3}} \right) \right] = \\
&= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n_+^{\frac{5}{3}} \left[-\frac{5}{6\beta} e^{\beta z} \Big|_{-\infty}^0 + \frac{5}{72\beta} e^{2\beta z} \Big|_{-\infty}^0 + \frac{3}{5\beta 2^{\frac{5}{3}}} \right] \approx -1,6506 \frac{n_+^{\frac{5}{3}}}{\beta} \\
&= -1,6506 \frac{\left((4/3\pi r_s^3)^{-1} \right)^{\frac{5}{3}}}{\beta} = -0,1516 \frac{1}{r_s^3 \beta}.
\end{aligned}$$

Електростатична поверхнева енергія визначається так:

$$\sigma_q = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dz \varphi(z) (n(z) - n_+(z)), \quad (2)$$

де $\varphi(z)$ визначається як (4.14).

Тоді отримаємо:

$$\begin{aligned}
\sigma_q &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dz \varphi(z) (n(z) - n_+(z)) = -\frac{1}{2} 4\pi \frac{n_+^2}{\beta^2} \left[\int_{-\infty}^0 \left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta z}\right) n_+ \left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta z} - 1\right) dz + \right. \\
&+ \left. \int_0^{\infty} \frac{1}{2} e^{-\beta z} n_+ \frac{1}{2} e^{-\beta z} dz \right] = -\frac{1}{2} 4\pi \frac{n_+^2}{\beta^2} \left[\int_{-\infty}^0 \left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta z}\right) \left(-\frac{1}{2} e^{\beta z}\right) dz + \frac{1}{4} \int_0^{\infty} e^{-2\beta z} dz \right] = \\
&= -\frac{1}{2} 4\pi \frac{n_+^2}{\beta^2} \left[\frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^0 \left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta z}\right) d\left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta z}\right) - \frac{1}{8\beta} e^{-2\beta z} \right]_0^{\infty} = \\
&= -\frac{1}{2} 4\pi \frac{n_+^2}{\beta^2} \left[\frac{1}{2\beta} \left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta z}\right)^2 \right]_{-\infty}^0 - \frac{1}{8\beta} \left] = -\frac{1}{2} 4\pi \frac{n_+^2}{\beta^3} \left(\frac{1}{8} - \frac{1}{2} + \frac{1}{8}\right) \approx 1,571 \frac{n_+^2}{\beta^3} = \\
&= 0,0895 \frac{1}{r_s^6 \beta^3}.
\end{aligned}$$

Відповідь: $\sigma_t \approx -0,1516 \frac{1}{r_s^5 \beta}$; $\sigma_q \approx 0,0895 \frac{1}{r_s^6 \beta^3}$.

Приклад 4.2.4. Знайдіть параметр β і поверхневу енергію σ для металу Cs ($r_s = 5,63$ а.о.), враховуючи тільки енергію Томаса – Фермі (кінетична й електростатична складові).

Розв'язок

З урахуванням визначених у прикладі 4.2.3 кінетичної та електростатичної складових поверхневої енергії, маємо:

$$\sigma = -0,1516 \frac{1}{r_s^5 \beta} + 0,0895 \frac{1}{r_s^6 \beta^3}.$$

Варіаційний параметр β визначаємо з принципу мінімізації поверхневої енергії. Для цього знайдемо похідну $\frac{d\sigma}{d\beta}$ і, прирівнявши її до нуля, отримаємо значення β .

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma}{d\beta} &= 0,1516 \frac{1}{r_s^5 \beta^2} + 0,0895 \cdot (-3) \frac{1}{r_s^6 \beta^4} = 0,1516 \frac{1}{r_s^5 \beta^2} - 0,2685 \frac{1}{r_s^6 \beta^4} = \\
&= 0,1516 \frac{1}{5,63^5 \beta^2} - 0,2685 \frac{1}{5,63^6 \beta^4} = \frac{2,68 \cdot 10^{-5}}{\beta^2} - \frac{8,43 \cdot 10^{-6}}{\beta^4}.
\end{aligned}$$

Розв'яжемо рівняння $\frac{d\sigma}{d\beta} = 0$:

$$\frac{2,68 \cdot 10^{-5}}{\beta^2} - \frac{8,43 \cdot 10^{-6}}{\beta^4} = 0,$$

$$2,68 \cdot 10^{-5} \beta^2 - 8,43 \cdot 10^{-6} = 0,$$

$$\beta^2 = 0,3145,$$

$$\beta \approx 0,56.$$

$$\sigma = \frac{2,68 \cdot 10^{-5}}{\beta} - \frac{2,81 \cdot 10^{-6}}{\beta^3} = \frac{2,68 \cdot 10^{-5}}{0,56} - \frac{2,81 \cdot 10^{-6}}{0,56^3} = 4,78 \cdot 10^{-5} - 1,60 \cdot 10^{-5},$$

$$\sigma = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ а.о. поверхневої енергії},$$

$$\sigma = 1,18 \cdot 10^{-5} \cdot 15,58 \cdot 10^5 = 18,38 \frac{\text{ерг}}{\text{см}^2}.$$

Відповідь: $\beta \approx 0,56$; $\sigma = 18,38 \frac{\text{ерг}}{\text{см}^2}$.

4.3 Задачі для самостійного розв'язування

4.3.1. Доведіть, що справедливі співвідношення:

$$1) \quad \langle \psi' | \hat{V}' | \psi' \rangle = \int n(\mathbf{r}) V'(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} ;$$

$$2) \quad \langle \psi | \hat{V}' | \psi \rangle = \int n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} .$$

4.3.2. Використовуючи вираз (4.10), мінімізуйте енергію Томаса – Фермі (4.13) і знайдіть варіаційний параметр β для $r_s = 2 + 0,2 \cdot m$ а.о., де m – номер варіанту.

4.3.3. Знайдіть енергію (4.1), якщо $g[n]$ має вираз (4.8). $r_s = 2 + 0,2 \cdot m$ а.о., $\beta = 2,2 - 0,05 \cdot m$, де m – номер варіанту.

5 ЕФЕКТ ЕКРАНУВАННЯ

5.1 Основні формули і визначення

Розглянемо позитивний заряд, вміщений у електронну систему. Заряд притягує електрони, що призводить до зменшення поля заряду (екрануванню). Повний електростатичний потенціал визначається **рівнянням Пуассона**:

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{\epsilon_0}(\varrho^{ext} + \varrho^{ind}), \quad (5.1)$$

де ϱ^{ext} – це сторонній заряд, внесений у середовище, а ϱ^{ind} – це заряд, індукований у середовищі. Залежно від того, який заряд фігурує в правій частині рівняння електростатики, можна визначити різні типи електростатичних потенціалів. Зокрема, можна ввести φ^{ext} , який визначається рівнянням:

$$\Delta\varphi^{ext} = -\frac{1}{\epsilon_0}\varrho^{ext}. \quad (5.2)$$

Потенціали φ і φ^{ext} дозволяють визначити поля $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ і $\mathbf{D} = -\nabla\varphi^{ext}$ (при цьому $\nabla \cdot \mathbf{D} = \frac{1}{\epsilon_0}\varrho^{ext}$), відповідно. Для лінійного відгуку середовища в просторово-одорідному випадку зв'язок введених тут потенціалів має вигляд:

$$\varphi^{ext}(\mathbf{r}) = \int \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'. \quad (5.3)$$

Введемо Фур'є перетворення потенціалів і зарядів

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{q}} &= \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ \varphi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \varphi_{\mathbf{q}} d\mathbf{q}. \end{aligned}$$

Для Фур'є-компонент отримаємо:

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{q}}^{ext} &= \epsilon(\mathbf{q})\varphi_{\mathbf{q}}, & \mathbf{D} &= \epsilon_0\epsilon(\mathbf{q})\mathbf{E}; \\ \varrho^{ind}(\mathbf{q}) &= \chi(\mathbf{q})\varphi_{\mathbf{q}}; \end{aligned}$$

$$q^2 \varphi_q^{ext} = \frac{\varrho^{ext}(\mathbf{q})}{\epsilon_0}, \quad q^2 \varphi_q = \frac{\varrho(\mathbf{q})}{\epsilon_0};$$

$$q^2 (\varphi_q - \varphi_q^{ext}) = \frac{\varrho^{ind}(\mathbf{q})}{\epsilon_0} = \chi(\mathbf{q}) \varphi_q,$$

$$\varphi_q = \frac{\varphi_q^{ext}}{1 - \frac{\chi(\mathbf{q})}{\epsilon_0 q^2}};$$

звідки

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{\chi(\mathbf{q})}{\epsilon_0 q^2}. \quad (5.4)$$

Для повного визначення задачі потрібно вказати спосіб обчислення індукованого заряду:

$$\varrho^{ind}(\mathbf{r}) = e \sum_k f_k |\psi_k(\mathbf{r})|^2 - \varrho_0, \quad (5.5)$$

де

$$f_k = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \epsilon_F}{k_B T}} + 1} \quad (5.6)$$

– функція розподілу Фермі – Дірака; хвильові функції ψ_k та енергії ϵ_k – це власні функції і власні значення одно електронного рівняння Хартрі (яке впливає з рівняння Хартрі – Фока при нехтуванні обмінною взаємодією)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi_k + e\varphi \psi_k = \epsilon_k \psi_k, \quad (5.7)$$

а ϱ_0 – густина заряду електронів у середовищі за відсутності потенціалу φ .

5.1.1 Теорія екранування Томаса – Фермі

Як найпростішим наближенням для обчислення індукованого заряду скористуємось підходом Томаса – Фермі, що ґрунтується на припущенні про повільність зміни потенціалу φ в просторі. При цьому вважається, що масштаб зміни потенціалу істотно більше за харак-

терну довжину хвилі електрона і хвильові функції й енергії можна взяти в напівкласичному наближенні:

$$\begin{aligned} |\psi_k(\mathbf{r})|^2 &= \text{const}; \\ \varepsilon_k &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + e\varphi(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

В результаті для індукованого заряду отримуємо:

$$\varrho^{ind}(\mathbf{r}) = e(n(\mu - e\varphi) - n(\mu)), \quad (5.8)$$

де

$$n(\mu) = 2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu + e^{\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu} + 1}.$$

Очевидною перевагою підходу Томаса – Фермі є можливість врахування нелінійного екранування.

Вважаючи потенціал φ малим, можна обмежитися першим членом розкладу (5.8) в ряд по φ . Тоді для лінійного відгуку співвідношення (5.8) набуває вигляду:

$$\varrho^{ind}(\mathbf{r}) = -e^2 \frac{\partial n}{\partial \mu} \varphi(\mathbf{r}). \quad (5.9)$$

Оскільки $\frac{\partial n}{\partial \mu}$ не залежить від координати $\mathbf{r}$, величина поляризованості

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{\varrho^{ind}(\mathbf{q})}{\varphi_{\mathbf{q}}} \quad (5.10)$$

виявляється постійною

$$\chi = -e^2 \frac{\partial n}{\partial \mu}, \quad (5.11)$$

а діелектрична проникність

$$\epsilon = 1 + \frac{k_0^2}{q^2} \quad (5.12)$$

визначається хвильовим вектором Томаса – Фермі

$$k_0^2 \equiv \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{\partial n}{\partial \mu}.$$

Важливо відмітити, що отриманий вище вираз описує лише по-вздожню частину діелектричної проникності без урахування часової дисперсії. Величину k_0^{-1} називають довжиною екранування Томаса – Фермі і у реальних металах вона виявляється порядку міжатомної від-стані (що може поставити питання про застосування напівкласичного наближення). Для $\epsilon_F \gg k_B T$:

$$\frac{\partial n}{\partial \mu} \simeq \frac{m_e k_F}{\pi^2 \hbar^2}.$$

Щоб зрозуміти сенс величини k_0 , розглянемо найпростішу зада-чу про потенціал точкового заряду Q в тривимірному середовищі з екрануванням:

$$\phi^{ext} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \phi^{ext}(\mathbf{q}) = \frac{\varrho^{ext}(\mathbf{q})}{\epsilon_0 q^2}.$$

Тоді повний потенціал

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{\varrho(\mathbf{q})}{\epsilon_0 (q^2 + k_0^2)}$$

містить експоненціально спадний з відстанню r множник

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-k_0 r} \quad (5.13)$$

і нехтовно малий на відстанях більших k_0^{-1} (екранований кулонівський потенціал).

5.1.2 Теорія екранування Ліндхарда

Для того, щоб розглядати потенціали, які швидко змінюються, потрібно визначити розв'язок рівняння Шредінгера (5.7), не викорис-товуючи напівкласичного наближення. Проте з самого початку шука-тимемо значення індукованої густини заряду $\varrho^{ind}(\mathbf{r})$ (5.5) в лінійному порядку за повним потенціалом ϕ . В першому порядку теорії збурень можна отримати вираз для хвильової функції:

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r} + \frac{2m_e e}{\hbar^2 V \sqrt{V}} \sum_{k'} \frac{e^{ik' \cdot r}}{k^2 - k'^2} \Phi_{k'-k}, \quad (5.14)$$

де

$$\Phi_{k'-k} = \int e^{i(k-k') \cdot r} \varphi(r) dr.$$

Поправка першого порядку до енергії представляє собою зникаючу в границі $V \rightarrow \infty$ константу вигляду

$$\frac{1}{V} \int \varphi(r) dr,$$

яка може бути врахована перенормуванням хімічного потенціалу μ . В лінійному наближенні за потенціалом індукований заряд визначається наступним виразом (з урахуванням двох проекцій спіну):

$$\varrho^{ind}(r) = \frac{4m_e e^2}{\hbar^2 V^2} \sum_k f_k \sum_{k'} \frac{e^{i(k'-k) \cdot r} \Phi_{k'-k} + e^{i(k-k') \cdot r} \Phi_{k'-k}^*}{k^2 - k'^2}, \quad (5.15)$$

де f_k – рівноважна фермівська функція для вільних електронів з енергією $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$.

Введемо різницевий і сумарний імпульси

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}, \quad \mathbf{K} = \frac{\mathbf{k}' + \mathbf{k}}{2}$$

і перепишемо вираз для густини заряду у вигляді:

$$\varrho^{ind}(r) = -\frac{2m_e e^2}{\hbar^2 V^2} \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{q}} f_{\mathbf{K}-\frac{\mathbf{q}}{2}} \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot r} \Phi_{\mathbf{q}} + e^{-i\mathbf{q} \cdot r} \Phi_{\mathbf{q}}^*}{\mathbf{q} \cdot \mathbf{K}}. \quad (5.16)$$

Оскільки потенціал $\varphi(r)$ – дійсна функція, то його Фур'є-компоненти $\varphi_{\mathbf{q}}$ задовольняють умові $\varphi_{-\mathbf{q}}^* = \varphi_{\mathbf{q}}$. Тому отримуємо такий вираз для індукованого заряду:

$$\varrho^{ind}(r) = -\frac{2m_e e^2}{\hbar^2 V^2} \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{q}} \left(f_{\mathbf{K}-\frac{\mathbf{q}}{2}} - f_{\mathbf{K}+\frac{\mathbf{q}}{2}} \right) \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot r}}{\mathbf{q} \cdot \mathbf{K}} \varphi_{\mathbf{q}}, \quad (5.17)$$

а Фур'є-компонента розподілу заряду може бути записана у вигляді:

$$\varrho^{ind}(\mathbf{q}) = -\frac{2m_e e^2}{\hbar^2 (2\pi)^2} \int \frac{f_{\mathbf{K}-\frac{\mathbf{q}}{2}} - f_{\mathbf{K}+\frac{\mathbf{q}}{2}}}{\mathbf{q} \cdot \mathbf{K}} \varphi_{\mathbf{q}} d\mathbf{K}. \quad (5.18)$$

Розглянемо два граничні випадки:

1. *Границя повільних потенціалів*: $q \ll k_F$.

Для функції розподілу отримуємо:

$$f_{\mathbf{k} \pm \frac{\mathbf{q}}{2}} \simeq f_{\mathbf{k}} \mp \frac{\hbar^2 \mathbf{q} \cdot \mathbf{k}}{2m_e} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mu} + \dots$$

Вираз для поляризованості електронного газу $\chi(\mathbf{q})$ в цьому випадку набуває вигляду (5.11). Отже, для плавних на масштабі k_F^{-1} збурень потенціалу $\phi(\mathbf{r})$ теорія екранування Ліндхарда зводиться до теорії Томаса – Фермі.

2. *Границя низьких температур*: $T \rightarrow 0$

У цій границі інтеграли в (5.18) можна обчислити аналітично, і вираз для поляризованості електронного газу (5.11) набуває вигляду:

$$\chi(\mathbf{q}) = -\frac{e^2 m_e k_F}{\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right), \quad (5.19)$$

де $x \equiv \frac{q}{2k_F}$. Зазначимо, що при $q = 2k_F$ діелектрична проникність

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{\chi(\mathbf{q})}{\epsilon_0 q^2} = 1 + \frac{e^2 m_e k_F}{\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0 q^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right) \quad (5.20)$$

виявляється неаналітичною функцією q (*конівська особливість*). Завдяки цьому, в границі $T \rightarrow 0$ потенціал точкового заряду на великих відстанях має асимптотику:

$$\phi \rightarrow \frac{1}{r^3} \cos(2k_F r), \quad (5.21)$$

тобто в ньому з'являється повільно спадаючий осцилюючий член. Такі осциляції називають *осциляціями Фріделя*.

Щоб показати це, розглянемо інтеграл вигляду:

$$\phi(r) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \phi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{2\pi^2 r} \operatorname{Im} \int_0^\infty k \phi_{\mathbf{k}} e^{ikr} dk. \quad (5.22)$$

Екранований потенціал точкового заряду в Фур'є уявленні має вигляд:

$$\Phi_{\mathbf{k}} = \frac{Q}{k^2 \epsilon_0 \epsilon(k)},$$

де діелектрична проникність $\epsilon(k)$ визначається виразом (5.20). при обчисленні асимптотики потенціалу на великих відстанях основний внесок у інтеграл дається імпульсами близькими до $2k_F$ (поблизу особливості). У цій області імпульсів маємо:

$$\epsilon(\mathbf{k}) \simeq 1 + \frac{e^2 m_e}{4\pi^2 \epsilon_0 k_F \hbar^2} \left(1 - \xi \ln \left| \frac{1}{\xi} \right| \right) = \beta - \alpha \xi \ln \frac{1}{|\xi|}, \quad (5.23)$$

$$\Phi_{\mathbf{k}} \simeq \frac{\pi Q}{\beta k_F^2 \epsilon_0} \left(1 + \frac{\alpha}{\beta} \xi \ln \frac{1}{|\xi|} \right), \quad (5.24)$$

де $\xi = x - 1$, $\alpha \equiv \frac{e^2 m_e}{4\pi^2 k_F \hbar^2}$, $\beta = 1 + \alpha$. У реальному просторі маємо:

$$\Phi_{\mathbf{k}} \simeq \frac{2Q\alpha}{\pi \beta^2 r} \text{Im} \left(e^{2i k_F r} \mathcal{J} \right), \quad (5.25)$$

де

$$\mathcal{J} = \int_{-\infty}^{\infty} \xi \ln \frac{1}{|\xi|} e^{2i r k_F \xi} d\xi. \quad (5.26)$$

Розгорнувши шлях інтегрування до співпадіння його з верхньою частиною уявної осі $\xi = i y$, отримаємо:

$$\mathcal{J} = \int_0^{\infty} y \left(\ln \frac{1}{-i y} - \ln \frac{1}{i y} \right) e^{-2r k_F y} dy = i \frac{\pi}{(2k_F r)^2}, \quad (5.27)$$

$$\Phi_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{Q\alpha}{2\beta^2 k_F^2 r^3} \cos(2k_F r). \quad (5.28)$$

Для малих, але кінцевих температур, ця асимптотика справедлива, поки $r < \frac{\hbar v_F}{k_B T}$.

5.1.3 Нестационарна теорія Ліндхарда. Діелектрична проникність

Задача на кінцевій частоті може бути розв'язана з допомогою нестационарної теорії збурень. В результаті діелектрична проникність набуває вигляду:

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{e^2}{\pi^2 q^2} \int \frac{f_{\mathbf{k}-\frac{\mathbf{q}}{2}} - f_{\mathbf{k}+\frac{\mathbf{q}}{2}}}{\frac{\hbar^2 (\mathbf{q} \cdot \mathbf{k})}{m_e} + \hbar \omega} d\mathbf{k}. \quad (5.29)$$

Обмежуючись випадком повільних потенціалів ($q \ll k_F$) для діелектричної проникності отримуємо:

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) \approx 1 + \frac{e^2}{\pi^2 q^2} \int \frac{\frac{\hbar^2 (\mathbf{q} \cdot \mathbf{k})}{m_e}}{\frac{\hbar^2 (\mathbf{q} \cdot \mathbf{k})}{m_e} + \hbar \omega} \varphi_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mu} d\mathbf{k}. \quad (5.30)$$

Обчислюючи інтеграл і переходячи до границі $q \rightarrow 0$, матимемо:

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) \rightarrow 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (5.31)$$

де $\omega_p^2 \equiv \frac{e^2 N}{\epsilon_0 m^*}$ – плазмова частота (поріг прозорості металів), яка визначається концентрацією електронів n і складає $\sim 10^{16}$ Гц

5.2 Приклади розв'язування задач

Приклад 5.2.1. Використовуючи умови неперервності електронної густини та її похідної на міжфазній межі плівка сплаву – вакуум, знайдіть коефіцієнти A і B функції розподілу електронної густини

$$n_-(z) = \begin{cases} n_0 (1 + A \operatorname{ch} \alpha z), & z < z_G \\ B n_0 e^{-\beta z}, & z > z_G \end{cases} \quad (1)$$

де z_G – координата Гіббса, яка визначається з умови електронейтральності:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (n_-(z) - n_+(z)) dz = 0.$$

Розв'язок

З умов неперервності $n_-(z)$ і $n'_-(z)$ при $z = z_G$ маємо:

$$n_0 + n_0 A \operatorname{ch} \alpha z_G = n_0 B e^{-\beta z_G}; \quad (2)$$

$$n' = \alpha n_0 A \operatorname{sh} \alpha z_G = -\beta n_0 B e^{-\beta z_G}. \quad (3)$$

З урахуванням (2) – (3) отримуємо:

$$B = (1 + A \operatorname{ch} \alpha z_G) e^{\beta z_G};$$

$$\alpha A \operatorname{sh} \alpha z_G = -\beta B e^{-\beta z_G};$$

$$\alpha A \operatorname{sh} \alpha z_G = -\beta (1 + A \operatorname{ch} \alpha z_G);$$

$$\beta A \operatorname{ch} \alpha z_G + \alpha A \operatorname{sh} \alpha z_G = -\beta,$$

звідки

$$A = -\frac{\beta}{\alpha \operatorname{sh} \alpha z_G + \beta \operatorname{ch} \alpha z_G}; \quad (4)$$

$$B = \frac{\alpha e^{\beta z_G} \operatorname{sh} \alpha z_G}{\alpha \operatorname{sh} \alpha z_G + \beta \operatorname{ch} \alpha z_G}. \quad (5)$$

Тоді (1) набуває вигляду:

$$n_-(z) = \begin{cases} n_0 \left(1 - \frac{\beta \operatorname{ch} \alpha z}{\beta \operatorname{ch} \alpha z_G - \alpha \operatorname{sh} \alpha z_G} \right), & z < z_G \\ \frac{\alpha n_0 e^{\beta(z_G - z)} \operatorname{sh} \alpha z_G}{\alpha \operatorname{sh} \alpha z_G + \beta \operatorname{ch} \alpha z_G}, & z > z_G \end{cases} \quad (6)$$

$$\text{Відповідь: } n_-(z) = \begin{cases} n_0 \left(1 - \frac{\beta \operatorname{ch} \alpha z}{\beta \operatorname{ch} \alpha z_G - \alpha \operatorname{sh} \alpha z_G} \right), & z < z_G \\ \frac{\alpha n_0 e^{\beta(z_G - z)} \operatorname{sh} \alpha z_G}{\alpha \operatorname{sh} \alpha z_G + \beta \operatorname{ch} \alpha z_G}, & z > z_G \end{cases}.$$

Приклад 5.2.2. Використовуючи функцію Смолюховського

$$n_-(z) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} e^{\beta z}, & z < 0, \\ \frac{1}{2} e^{-\beta z}, & z > 0. \end{cases} \quad (1)$$

знайдіть розподіл електростатичного потенціалу φ на міжфазній межі метал – вакуум.

Розв'язок

Розподіл потенціалу φ знайдемо з рівняння Пуассона з урахуванням неперервності φ , її похідної φ' на міжфазній межі і граничних умов

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = -\frac{n_-(z) - n_+(z)}{\epsilon_0}. \quad (2)$$

З урахуванням функції розподілу $n_-(z)$ Смолуховського, рівняння Пуассона (2) перепишеться у вигляді:

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = \begin{cases} \frac{n_+}{2\epsilon_0} e^{\beta z}, & z < 0, \\ -\frac{n_+}{2\epsilon_0} e^{-\beta z}, & z > 0. \end{cases} \quad (3)$$

Інтегруючи рівняння (3), отримуємо

$$\frac{d\varphi}{dz} = \begin{cases} \frac{n_+}{2\epsilon_0\beta} e^{\beta z} + C_1, & z < 0, \\ \frac{n_+}{2\epsilon_0\beta} e^{-\beta z} + C_2, & z > 0. \end{cases} \quad (4)$$

Враховуючи, що при $z \rightarrow \infty$ напруженість електричного поля $\mathcal{E}_z = \frac{d\varphi}{dz} = 0$, знаходимо, що $C_2 = 0$.

З умови неперервності $\varphi'(z)$ при $z = 0$ отримуємо:

$$\frac{n_+}{2\epsilon_0\beta} + C_1 = \frac{n_+}{2\epsilon_0\beta} \quad \Rightarrow \quad C_1 = 0.$$

Отже, остаточно

$$\frac{d\varphi}{dz} = \begin{cases} \frac{n_+}{2\epsilon_0\beta} e^{\beta z} + C_1, & z < 0, \\ \frac{n_+}{2\epsilon_0\beta} e^{-\beta z} + C_2, & z > 0. \end{cases} \quad (5)$$

Інтегруючи останнє рівняння, матимемо

$$\varphi(z) = \begin{cases} \frac{n_+}{2\epsilon_0\beta^2} e^{\beta z} + \bar{C}_1, & z < 0, \\ -\frac{n_+}{2\epsilon_0\beta^2} e^{-\beta z} + \bar{C}_2, & z > 0. \end{cases} \quad (6)$$

При $z \rightarrow \infty$ $\varphi(\infty) \rightarrow 0$, тому $\bar{C}_2 = 0$. З умови неперервності $\varphi(z)$ при $z = 0$, отримуємо:

$$\frac{n_+}{2\epsilon_0\beta^2} + \bar{C}_1 = -\frac{n_+}{2\epsilon_0\beta^2} \Rightarrow \bar{C}_1 = -\frac{n_+}{\epsilon_0\beta^2}.$$

Остаточно для розподілу електростатичного потенціалу на межі метал – вакуум можна записати:

$$\varphi(z) = \begin{cases} \frac{n_+}{2\epsilon_0\beta^2} e^{\beta z} - \frac{n_+}{\epsilon_0\beta^2}, & z < 0, \\ -\frac{n_+}{2\epsilon_0\beta^2} e^{-\beta z}, & z > 0. \end{cases} \quad (7)$$

Цей розподіл було вперше отримано Смітом.

$$\text{Відповідь: } \varphi(z) = \begin{cases} \frac{n_+}{2\epsilon_0\beta^2} e^{\beta z} - \frac{n_+}{\epsilon_0\beta^2}, & z < 0, \\ -\frac{n_+}{2\epsilon_0\beta^2} e^{-\beta z}, & z > 0. \end{cases}$$

Приклад 5.2.3. Використовуючи умови неперервності електронної густини та її похідної на міжфазній межі плівка сплав – вакуум, знайдіть коефіцієнти A і B функції розподілу електронної густини

$$n_-(z) = \begin{cases} n_0(1 + A \operatorname{ch} \beta z), & z < z_G \\ B n_0 e^{-\beta z}, & z > z_G \end{cases} \quad (1)$$

де z_G – координата Гіббса, що знаходиться з умови електронейтральності:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (n_-(z) - n_+(z)) dz = 0.$$

Розв'язок

З умов неперервності $n_-(z)$ і $n'_-(z)$ при $z = z_G$ маємо:

$$n_0 + n_0 A \operatorname{ch} \beta z_G = n_0 B e^{-\beta z_G}; \quad (2)$$

$$n' = \beta n_0 A \operatorname{sh} \beta z_G = -\beta n_0 B e^{-\beta z_G}. \quad (3)$$

З урахуванням (2) – (3) отримуємо:

$$1 + A \operatorname{ch} \beta z_G = -A \operatorname{sh} \beta z_G;$$

$$A e^{\beta z_G} = -1;$$

$$A = -e^{-\beta z_G}; \quad (4)$$

$$-B e^{-\beta z_G} = -\operatorname{sh} \beta z_G e^{-\beta z_G};$$

$$B = \operatorname{sh} \beta z_G, \quad (5)$$

і остаточно для функції розподілу електронної густини отримуємо:

$$n_-(z) = \begin{cases} n_0 - n_0 e^{-\beta z_G} \operatorname{ch} \beta z, & z < z_G \\ n_0 \operatorname{sh} \beta z_G e^{-\beta z}, & z > z_G \end{cases} \quad (6)$$

$$\text{Відповідь: } n_-(z) = \begin{cases} n_0 - n_0 e^{-\beta z_G} \operatorname{ch} \beta z, & z < z_G \\ n_0 \operatorname{sh} \beta z_G e^{-\beta z}, & z > z_G \end{cases}$$

Приклад 5.2.4. Знайдіть вираз для координати Гіббса z_G , використовуючи функцію розподілу електронної густини для напівнескінченного сплаву, на якому адсорбовано шар товщиною d :

$$n_-(z) = n_0 \begin{cases} 1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} e^{\alpha(z - z_G)}, & z < z_G; \\ \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{-\beta(z - z_G)}, & z > z_G, \end{cases}$$

Розв'язок

Координата Гіббса знаходиться з умови електронейтральності системи.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (n_-(z) - n_+(z)) dz = 0,$$

яка в розгорнутому вигляді записується так:

$$\int_{-\infty}^0 \left[n_0 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} e^{\alpha(z-z_G)} - n_0 \right] dz + \int_0^{z_G} \left[n_0 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} e^{\alpha(z-z_G)} - n_s \right] dz + \\ + \int_{z_G}^d \left[n_0 \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{-\beta(z-z_G)} - n_s \right] dz + \int_d^{\infty} n_0 \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{-\beta(z-z_G)} dz = 0; \quad (1)$$

$$- \int_{-\infty}^{z_G} n_0 \frac{\beta}{\alpha + \beta} e^{\alpha(z-z_G)} dz + \int_0^{z_G} (n_0 - n_s) dz + \int_{z_G}^{\infty} n_0 \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{-\beta(z-z_G)} dz - \int_{z_G}^d dz = 0, \quad (2)$$

де n_s – поверхнева електронна густина. Розраховуючи інтеграл (2), отримуємо:

$$- \frac{n_0}{\alpha} \frac{\beta}{\alpha + \beta} e^{\alpha(z-z_G)} \Big|_{-\infty}^{z_G} + (n_0 - n_s) z_G - \frac{n_0}{\beta} \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{-\beta(z-z_G)} \Big|_{z_G}^{\infty} - n_s (d - z_G) = 0,$$

або

$$- \frac{n_0}{\alpha} \frac{\beta}{\alpha + \beta} + (n_0 - n_s) z_G + \frac{n_0}{\beta} \frac{\alpha}{\alpha + \beta} - n_s (d - z_G) = 0. \quad (3)$$

Залишаючи доданки, які містять z_G ліворуч, матимемо:

$$n_0 z_G = \frac{n_0}{\alpha} \frac{\beta}{\alpha + \beta} - \frac{n_0}{\beta} \frac{\alpha}{\alpha + \beta} + n_s d,$$

або

$$z_G = \frac{1}{\alpha} \frac{\beta}{\alpha + \beta} - \frac{1}{\beta} \frac{\alpha}{\alpha + \beta} + \frac{n_s}{n_0} d. \quad (4)$$

Знаючи, що

$$\frac{\frac{\beta}{\alpha} - \frac{\alpha}{\beta}}{\alpha + \beta} = \frac{\frac{\beta^2 - \alpha^2}{\alpha\beta}}{\alpha + \beta} = \frac{\beta - \alpha}{\alpha\beta} = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta},$$

Отримуємо остаточний вираз для координати z_G :

$$z_G = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} + \frac{n_s}{n_0} d. \quad (5)$$

Відповідь: $z_G = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} + \frac{n_s}{n_0} d.$

Приклад 5.2.5. Доведіть, що при $\hbar\omega \gg \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0$ діелектрична проникність описується виразом

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2},$$

де $\omega_p^2 \equiv \frac{e^2 N}{\epsilon_0 m^*}$ – плазмова частота.

Розв'язання

Скористаємось виразом для діелектричної проникності

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \int \frac{f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - f_0(\mathbf{k})}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \hbar\omega} d\mathbf{k}. \quad (1)$$

Випадок, що розглядається ($\hbar\omega \gg \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0$), є граничним випадком високочастотного поля.

Перетворимо вираз (1) при $\omega \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \hbar\omega} + \frac{1}{-\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^0 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \hbar\omega} \\ &= \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^0 - 2\varepsilon_{\mathbf{k}}^0}{(-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \hbar\omega)(-\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^0 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \hbar\omega)} \simeq \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^0 - 2\varepsilon_{\mathbf{k}}^0}{\hbar^2 \omega^2}. \end{aligned}$$

Розкладаючи чисельник дробу в ряд, матимемо

$$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^0 - 2\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 \simeq -q^2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k^2} = -q^2 \frac{\hbar^2}{m^*}.$$

Таким чином,

$$\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^0 - 2\varepsilon_{\mathbf{k}}^0}{\hbar^2 \omega^2} = \frac{1}{\hbar^2 \omega^2} \left(-q^2 \frac{\hbar^2}{m^*} \right) = -\frac{q^2}{m^* \omega^2}.$$

Розкладаючи чисельник (1) в ряд, отримуємо

$$f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - f_0(\mathbf{k}) \simeq \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \mathbf{q}.$$

Остаточно матимемо

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \frac{q^2}{m^* \omega^2} \int \mathbf{q} \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}} d\mathbf{k} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2},$$

де

$$\omega_p^2 \equiv \frac{e^2 N}{\epsilon_0 m^*}; \quad N = \int \mathbf{q} \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}} d\mathbf{k}.$$

Відповідь: $\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}.$

5.3 Задачі для самостійного розв'язування

- 5.3.1. Визначте за допомогою рівняння Пуассона потенціал і напруженість поля, створеного однорідною нескінченно довгою ниткою радіусом r_0 , рівномірно зарядженою з об'ємною густиною $\rho = \text{const}$ у шарі з діелектричною проникністю ϵ . Оточуюче середовище – вакуум.
- 5.3.2. Визначте за допомогою рівняння Пуассона потенціал і напруженість поля, створюваного однорідною кулею радіусом r_0 , рівномірно зарядженою з об'ємною густиною $\rho = \text{const}$ у шарі з діелектричною проникністю ϵ . Оточуюче середовище – вакуум.
- 5.3.3. Використовуючи умови неперервності електронної густини та її похідної на міжфазній межі метал – вакуум, знайдіть коефіцієнти A і B функції розподілу електронної густини:

$$n_-(z) = n_+ \begin{cases} 1 - A e^{\beta z}, & z < 0; \\ B e^{-\beta z}, & z > 0. \end{cases}$$

- 5.3.4. Використовуючи умови неперервності електронної густини та її похідної на міжфазній межі напівнескінченний сплав – вакуум, знайдіть коефіцієнти A і B функції розподілу електронної густини:

$$n_-(z) = \begin{cases} n_0 \left(1 - A e^{\alpha(z-z_G)}\right), & z < z_G; \\ B n_0 e^{-\beta(z-z_G)}, & z > z_G. \end{cases}$$

5.3.5. Використовуючи умови неперервності електронної густини та її похідної на міжфазній межі плівка сплаву – вакуум, знайдіть коефіцієнти A і B функції розподілу електронної густини:

$$n_-(z) = \begin{cases} n_0 (1 - A \operatorname{ch} \beta z), & z < z_G; \\ B n_0 e^{-\beta z}, & z > z_G. \end{cases}$$

5.3.6. Знайдіть вираз для координати Гіббса z_G , використовуючи функцію розподілу електронної густини для плівки сплаву, на якій адсорбовано шар товщиною d :

$$n_-(z) = \begin{cases} n_0 \left(1 + e^{-\beta z_G} \operatorname{ch} \beta z\right), & z < z_G; \\ n_0 \operatorname{sh} \beta z_G e^{-\beta z}, & z > z_G, \end{cases}$$

Додаток А

Диференціювання функціоналів

Правила функціонального диференціювання. По аналогії з диференціальним численням для звичайних функцій, можна сформулювати всі основні правила *функціонального диференціювання*:

$$\frac{\delta}{\delta y(x)}(I_1[y] + I_2[y]) = \frac{\delta I_1[y]}{\delta y(x)} + \frac{\delta I_2[y]}{\delta y(x)}, \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\delta}{\delta y(x)}(I_1[y] I_2[y]) = I_2 \frac{\delta I_1[y]}{\delta y(x)} + I_1 \frac{\delta I_2[y]}{\delta y(x)}, \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\delta}{\delta y(x)} \Phi(I[y]) = \Phi'(I[y]) \frac{\delta I[y]}{\delta y(x)}, \quad (\text{A.3})$$

де $\Phi(I[y])$, що фігурує в останньому співвідношенні (A.3), – композиція функцій Φ та I , $\Phi' = \frac{\partial \Phi}{\partial I}$ – похідна зовнішньої функції за аргументом.

Щоб виконати функціональне диференціювання на практиці, правила (A.1) – (A.3) необхідно доповнити важливою формулою

$$\frac{\delta y(x)}{\delta y(x')} = \delta(x - x'). \quad (\text{A.4})$$

Примітка. Операція функціонального диференціювання за змінною y *комутує* з будь-якими іншими операторами, що не залежать від y . Так, можна проводити функціональне диференціювання під знаком інтегралу або похідної. Ця обставина дозволяє ввести самостійний символ функціонального диференціювання $\frac{\delta}{\delta y}$, правила користування яким багато в чому аналогічні правилам користування диференціальним оператором $\frac{\partial}{\partial x} \equiv \partial_x$.

Диференціювання функціоналів за параметром. На практиці досить часто виникає необхідність не лише диференціювати функціонали за параметром, яким може виступати, наприклад, час, але й роз-

різняти при цьому повну та часткову похідні.

Як приклад, розглянемо складний функціонал $I[y_1, y_2, \dots, y_N; t]$, що залежить від часу як явно, так і неявно, тобто через функціональну залежність від внутрішніх функцій $y_i(x, t)$, $(i = 1, 2, \dots, N)$.

Наведемо правило диференціювання такого функціоналу за часом:

$$\frac{dI}{dt} = \partial_t I + \int \frac{\delta F}{\delta y_i} \partial_t y_i dx. \quad (A.5)$$

Тут зліва стоїть повна похідна $\frac{dI}{dt}$, а справа – часткова похідна за явним часом $\partial_t I$, що береться при фіксованих внутрішніх функціях y_i . Часткові похідні за часом для внутрішніх функцій $\partial_t y_i$ дають інтегральний внесок, що визначається варіаційними похідними.

Розкладання функціоналів у ряди Тейлора. Подібно до того, як функції можна розкладати в звичайні ряди Тейлора, функціонали можна розкладати у функціональні ряди Тейлора. відмітимо, що такого роду степеневі розклади лежать в основі різних версій теорії збурень, до яких часто прибігають. Так, для найпростішого однопольового функціоналу $I[u + \eta]$, розглядаючи поле $u(x)$ як основний стан, а поле $\eta(x)$ як збурення, можна написати такий розклад:

$$\begin{aligned} I[u + \eta] = I[u] + \int \frac{\delta I[u]}{\delta u(x)} \eta(x) dx + \\ + \frac{1}{2!} \iint \frac{\delta^2 I[u]}{\delta u(x_1) \delta u(x_2)} \eta(x_1) \eta(x_2) dx_1 dx_2 + \dots \end{aligned} \quad (A.6)$$

Якщо праву частину представити в операторному вигляді:

$$\begin{aligned} I[u + \eta] = \left\{ 1 + \int \frac{\delta}{\delta u(x)} \eta(x) dx + \right. \\ \left. + \frac{1}{2!} \iint \frac{\delta^2}{\delta u(x_1) \delta u(x_2)} \eta(x_1) \eta(x_2) dx_1 dx_2 + \dots \right\} I[y] = \end{aligned}$$

$$= \left\{ 1 + \int \frac{\delta}{\delta u(x)} \eta(x) dx + \frac{1}{2!} \left(\int \frac{\delta}{\delta u(x)} \eta(x) dx \right)^2 + \dots \right\} I[y]$$

і помітити, що у фігурних дужках має місце степеневий розклад експоненти, формулу (Б.6) можна переписати в більш „витонченому“ вигляді¹

$$\boxed{I[u + \eta] = e^{\int \frac{\delta}{\delta u(x)} \eta(x) dx} I[u]}. \quad (\text{A.7})$$

¹ По аналогії із псевдодиференціальним оператором $e^{\hbar \partial_x}$, що діє на функцію $\varphi(x)$ за правилом

$$\varphi(x + h) = e^{\hbar \partial_x} \varphi(x)$$

і зміщує її аргумент x на величину h , оператор $e^{\int \frac{\delta}{\delta u(x)} \eta(x) dx}$ іноді називають *оператором функціонального зсуву*.

Додаток Б
Власні функції і власні значення для найбільш поширених
квантовомеханічних систем

Система	Хвильова функція	Власні значення енергії
1. Частинка в одновимірній потенціальній ямі з нескінченно високими стінками шириною a	$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n x}{a}$	$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m_e a^2}$
2. Плоский ротор	$\psi_n(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$	$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2I}$
3. Просторовий ротор	$Y_{lm}(\theta, \varphi) = A_l^{ m } P_l^{ m }(\cos \theta) \times e^{im\varphi}$ $A_l^{ m } = \sqrt{\frac{(2l+1)(l- m)!}{4\pi(l+ m)!}};$ $P_l^{ m }(\cos \theta) = (1 - \cos^2 \theta)^{\frac{1}{2} m } \times$ $\times \frac{d^{ m }}{d(\cos \theta)^{ m }} P_l(\cos \theta);$ $P_l(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} \times$ $\times \frac{d^l}{d(\cos \theta)^l} (\cos^2 \theta - 1)^l$	$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$

4.Одновимірний гармонічний осцилятор	$\psi_n(\xi) = A_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi);$ $H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2};$ $A_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}}; \quad \xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$	$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$
5.Двовимірний гармонічний осцилятор	$\psi_{n_1 n_2}(\xi, \eta) = \psi_{n_1}(\xi) \psi_{n_2}(\eta);$ $\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} x; \quad \eta \equiv \sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}} y$	$E_{n_1 n_2} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_2$
6.Атом гідрогену	$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi);$ $R_{nl}(\xi) = A_{nl} e^{-\frac{1}{2}\xi} \xi^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\xi);$ $\xi \equiv \frac{2r}{nr_1}; \quad L_k^s(\xi) = \frac{d^s}{d\xi^s} L_k(\xi);$ $L_k(\xi) = e^\xi \frac{d^k}{d\xi^k} (e^{-\xi} \xi^k);$ $A_{nl} = B^{\frac{3}{4}} \sqrt{\frac{4}{(n-l-1)!(n+l)!n}};$ $B \equiv \frac{2m}{\hbar^2}$	$E_n = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$

Додаток В

Деякі інтеграли

$$\int x^m e^{ax} dx = \frac{x^m e^{ax}}{a} - \frac{m}{a} \int x^{m-1} e^{ax} dx; \quad (\text{B.1})$$

$$\int x^2 e^{ax} dx = e^{ax} \left(\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right); \quad \int x e^{ax} dx = e^{ax} \left(\frac{x}{a} - \frac{1}{a^2} \right); \quad (\text{B.2})$$

$$\int \frac{e^{ax}}{x^m} dx = \frac{1}{m-1} \left\{ -\frac{e^{ax}}{x^{m-1}} + a \int \frac{e^{ax}}{x^{m-1}} dx \right\}; \quad (\text{B.3})$$

$$\int \frac{e^{ax}}{x^n} dx = -e^{ax} \sum_{k=1}^n \frac{a^{k-1}}{(n-1)(n-2)\dots(n-k)x^{n-k}} + \frac{a^{n-1}}{(n-1)!} \text{Ei}(ax); \quad (\text{B.4})$$

$$\int \frac{e^{ax}}{x} dx = \text{Ei}(ax); \quad \int \frac{e^{ax}}{x^2} dx = -\frac{e^{ax}}{x} + a \text{Ei}(ax); \quad (\text{B.5})$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\pi(2n-1)!!}{2^{n+1} \alpha^{\frac{2n+1}{2}}}; \quad (\text{B.6})$$