

**MEHANIKA, KVANTNA**, radikalna modifikacija klasične mehanike i elektrodinamike prikladna za proračun (prognoziranje) svojstava i unutrašnjih pobuđenja atoma i molekula, te mogućnosti diskretnе izmjene energije, impulsa i impulsa vrtnje u njihovim međusobnim srazovima i uzajamnom djelovanju s elektromagnetskim poljima.

Kvantna mehanika, otkrivena na pojavama vezanim uz slobodne atome, molekule i zračenje, ubrzo je našla primjenu i na druge oblike materije: čvrsto stanje, atomske jezgre i elementarne čestice.

Rezultati proračuna pojedinih fizikalnih veličina ili procesa u kvantnoj mehanici izraženi su kao funkcije kvantnih brojeva (konstanti gibanja) i općih konstanti (masa  $m$  i naboј  $e$ , brzina svjetlosti  $c$  i Planckova konstanta  $h$ ) određenih eksperimentima.

Zadržavajući prostorno-vremenski okvir klasične fizike i s njime povezane zakone o održanju energije, impulsa i impulsu vrtnje (simetrije) za elementarne procese, te klasične karakteristike mjernih instrumenata, mora se napustiti klasična kauzalna (uzročno-posljeđična) povezanost dogadaja klasične mehanike i elektrodinamike i zamijeniti se statističkom povezanošću.

Pri većim brzinama čestica, bliskim brzinama svjetlosti, mora se uskladiti princip kvantizacije s teorijom relativnosti, ali i unatoč uspjehu relativističke kvantne mehanike (predviđanje antimaterije) postoje i ozbiljne poteškoće (beskonačnosti).

Jednadžbe gibanja klasične mehanike u prvobitnoj Newtonovoj ili ekvivalentnoj Hamilton-Jacobijevoj formulaciji, uz poznate sile koje djeluju na materijalnu točku mase  $m$ , omogućuju proračun njenih mogućih staza. Ako su u nekom koordinatnom sustavu, *referentnom sustavu*, zadani početni položaj i početna brzina, staza je potpuno određena. U Hamilton-Jacobijevoj formulaciji moguće staze čestice ortogonalne su trajektorije na valnu frontu koja je rješenje Hamilton-Jacobijeve parcijalne diferencijalne jednadžbe. Uz stazu određeni su i prvi integrali jednadžbe gibanja, kinetička i potencijalna energija, te njihov zbroj, ukupna energija, linearni impuls i impuls vrtnje čestice. Za slobodnu česticu ili izolirano mnoštvo čestica to su ujedno i konstante gibanja. Klasična čestica može se po volji točno lokalizirati u prostoru i vremenu i može joj se istodobno odrediti linearni impuls, impuls vrtnje i energija.

Ako klasična čestica ima pored mase i naboј, na nju će djelovati i elektromagnetska polja, pa se moraju u skladu s Maxwellovim jednadžbama (ili drugim ekvivalentnim formulacijama elektrodinamike) nadopuniti jednadžbe gibanja klasične mehanike. Rješenjem jednadžbi polja (uz početne i rubne uvjete) određene su komponente polja u prostoru i vremenu, a time i energija, impuls i impuls vrtnje polja. Istodobno se javlja i novi problem: kako modificirati klasične jednadžbe elektromagnetskog polja da bi se uskladile s kvantnim pojavama, tj. s diskretnom izmjenom energije, impulsa i impulsu vrtnje između čestica i elektromagnetskog polja (kvantna teorija polja).

Za razliku od klasičnih čestica, u poljima su energija, impuls i impuls vrtnje kontinuirano raspodijeljeni po dijelu prostora ili čitavom prostoru. Zadatak se, dakle, svodi na pronalaženje novih jednadžbi za čestice, polja i uzajamno djelovanje čestica s poljima.

**Funkcije raspodjele.** U plinovima i kondenziranoj materiji broj čestica (atoma, molekula) u jedinici volumena u normalnim uvjetima tako je velik da njihovo gibanje nije prikladno opisivati mikroskopskim jednadžbama gibanja. Čak kad bi se i znale riješiti te jednadžbe, to ne bi pomoglo, jer se ne mogu odrediti početni uvjeti. Nasuprot tome, makroskopska obilježja stanja ravnoteže (volumen, tlak, ukupna energija, impuls, impuls vrtnje, temperatura itd.) dobro su definirane, iskustvu pristupačne i o vremenu neovisne veličine, pa je prirodno povezati vremenske srednje vrijednosti mikroskopskih veličina s makroskopskim karakteristikama. Vezu između mikroskopskih (polozaj, brzina itd.) i relevantnih makroskopskih veličina najlakše je naći za izolirano mnoštvo čestica u stanju ravnoteže i izaziti je jednadžbama za funkciju raspodjele (J. C. Maxwell, 1860; L. E. Boltzmann, 1871; J. W. Gibbs, 1901), pomoću kojih se mogu izračunati srednje vrijednosti (statističke) i fluktacije (oko tih srednjih vrijednosti) svih mikroskopskih veličina. Jednadžbe gibanja zamijenjene su tada funkcijom raspodjele, pa se tako statističkim opisivanjem (nužno nepotpunim) gubi dio karakteristika mnoštva. To je moguće uz pretpostavku da su vremenske srednje vrijednosti jednakne statističkim srednjim vrijednostima (ergodska hipoteza). Vrijeme za koje se uspostavlja ravnoteža mnoštva naziva se *vrijeme relaksacije*. Stanje ravnoteže ne ovisi o početnim položajima pojedinih čestica, nego o konstantama gibanja mnoštva. Ergodska hipoteza ne može se općenito dokazati, međutim, za klasična ili kvantna mnoštva koja će se promatrati ona je, čini se, ispunjena.

**Statističke veze.** Kvante (pojedinačne) pojave mjere se klasičnim mjernim instrumentima, pa se s posebnom pažnjom moraju interpretirati rezultati mjerjenja. Klasičnim pomagalima pripremi se početno stanje pojave koja se želi mjeriti, pa se tako pripremljeno stanje pojave poveže s mjernim uređajem i njegove se promjene registriraju. Na isti način ponovno pripremljeno početno stanje mjereno istim mjernim uređajem dat će, općenito, različite rezultate (iznimke su svojstvena stanja). To je bitna razlika s obzirom na mjerjenja makroskopskih pojava, te pokazuje da se radi o statističkim, a ne o kauzalnim vezama.

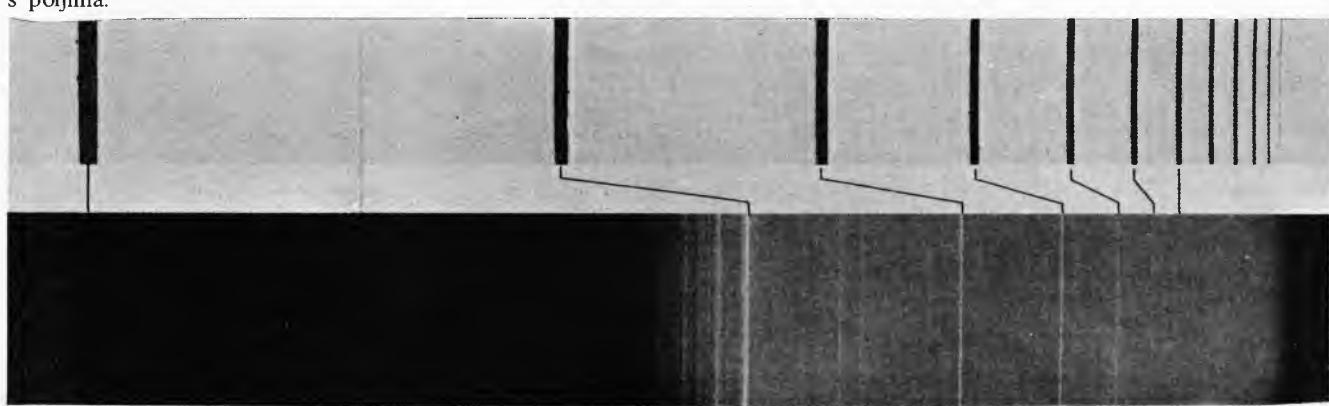
#### Razvoj kvantne mehanike

Formulacija kvantne mehanike usko je povezana s razvojem spektroskopije i statističke fizike.

Čini se da je J. Fraunhofer prvi otkrio (1817) tamne linije u neprekidnom spektru Sunčeva zračenja. Od toga časa traženje zakonitosti prema kojima se ravnaju valne duljine ili frekvencije linijskih spektara razrijeđenih plinova i para osnovna je preokupacija spektroskopije.

J. J. Balmeru je uspjelo (1885) da valne duljine ( $\lambda$ ) vodikovih linija ( $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$  i  $H_{\delta}$ , sl. 1, 2 i 3) u vidljivom području spektra ( $\lambda \approx 400 \dots 700$  nm), prema mjerenjima A. J. Ångströma, poveže formulom

$$\lambda_n = B \frac{n^2}{n^2 - 4}; \quad n = 3, 4, 5 \text{ i } 6, \quad (1)$$



Sl. 1. Balmerova serija vodikova spektra (gore) i spektar vodikove molekule s jasno vidljivim Balmerovim linijama (dolje). Razlike u skali potječe od upotrebe staklene prizme u prvom i difrakcijske rešetke u drugom mjerenu

koja je poopćena

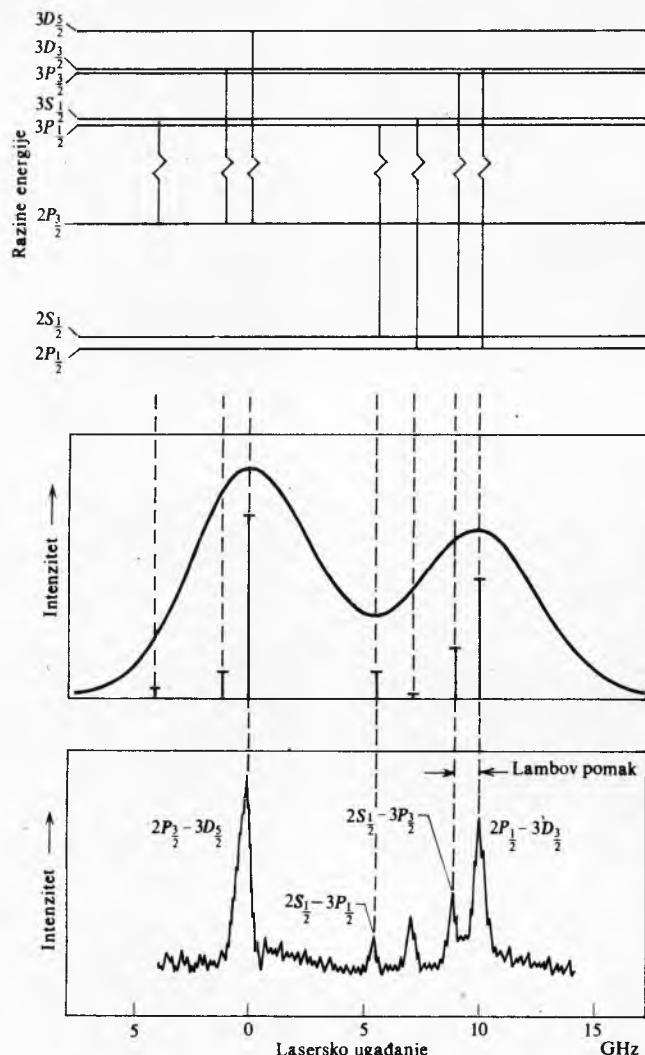
$$v_{mn} = c R \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (2)$$

$$v_{mn} = T(m) - T(n), \quad n \neq m = 1, 2, 3 \text{ i } 4, \quad (3)$$

s očitim svojstvom

$$v_{mn} + v_{nk} = v_{mk}, \quad (4)$$

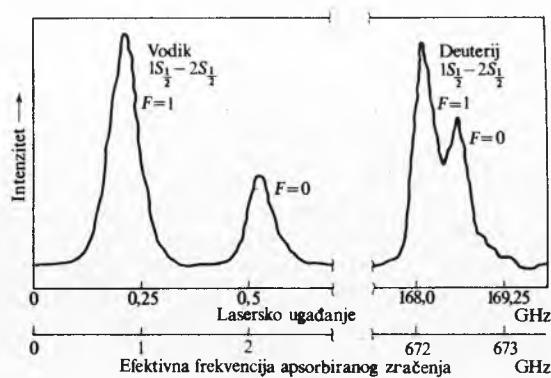
gdje je  $v$  frekvencija,  $B$  i  $R$  su konstante neovisne o valnoj duljini, a ovisne o rednom broju elementa.  $T(m)$  i  $T(n)$  su atomski termi, a  $m$  i  $n$  prirodni, tzv. kvantni brojevi.



Sl. 2. Cijepanje Balmerove linije  $H_z$  u sedam linija od kojih su četiri intenzivne (fina struktura i Lambov pomak); u sredini je uobičajeni profil cijepanja pri apsorpciji (utjecaj Dopplerova efekta nije uklonjen)

Ubrzo se pokazalo (J. R. Rydberg, 1898) da se ne samo frekvencije ( $v_n = c/\lambda_n$ , gdje je  $c$  brzina svjetlosti) Balmerove serije nego i svih ostalih serija u spektru vodika i njemu sličnih (alkalijskih) elemenata mogu prikazati poopćenjem formula (1) i (2) prikladnim izborom vrijednosti  $\alpha$  i  $\beta$  ( $n \rightarrow n + \alpha$ ,  $m \rightarrow m + \beta$  i  $R \rightarrow R'$ ), kojima se uzima u obzir utjecaj ostalih elektrona. J. R. Rydberg i W. Ritz (1908) pronalaze opći princip kombinacije pomoću kojeg se svaka frekvencija emitirane ili apsorbirane linije može prikazati kao razlika atomskih terma (3). Unutrašnja konzistentnost principa kombinacije vidi se u zakonu zbrajanja frekvencija, tj. zbroj frekvencija prijelaza u seriji jednak je frekvenciji izravnog prijelaza (4).

Detaljnijim proučavanjem pojedinih spektralnih linija ustanovljeno je da su mnoge od njih sastavljene od dviju ili više komponenata, te da se pojedine linije cijepaju u vanjskim

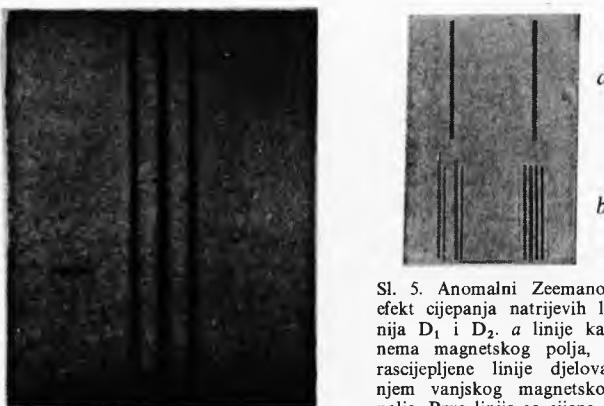


magnetskim (P. Zeeman, 1886) i električnim poljima (J. Stark, 1913), (sl. 2, 3, 4, 5, 6 i 35).

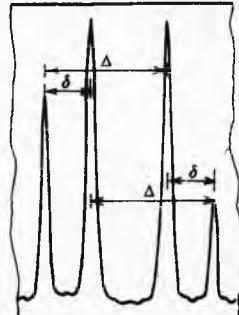
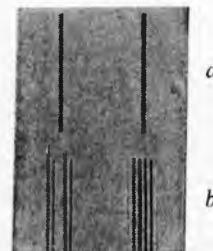
U magnetskom polju jakosti  $H$  uz prvobitnu liniju frekvencije  $v$  pojavit će se, djelovanjem indukcije, još dvije linije s frekvencijama  $v + \Delta v$ . Pomak je frekvencije

$$\Delta v = \pm \frac{eH}{4\pi mc} \quad (5)$$

(normalni Zeemanov efekt, sl. 4), gdje je  $e/m$  omjer naboja i mase elektrona. Odatle se vidi da su optička svojstva atoma vezana uz elektrone. To su pokazala i sondiranja materije brzim elektronima (Ph. Lenard, 1890) i mnogo težim  $\alpha$ -česticama (E. Rutherford, 1909, 1911).



Sl. 4. Normalni Zeemanov efekt za cink promatran okomitno na smjer magnetskog polja (cijepanje linije valne duljine 468,0 nm) pri prijelazu  $^3S_1 \rightarrow ^3P_0$ .



Polumjer je atoma  $r \approx 10^{-10}$  m, a pozitivni naboj i najveći dio mase (99%) atoma smješteni su u jezgri polumjera  $10^{-14} \dots 10^{-15}$  m. Klasični polumjer elektrona iznosi

$$r = \frac{e^2}{mc^2} \approx 2,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}, \quad (6)$$

pa se i jezgra i elektron uzimaju kao točkaste čestice.

**Planckova hipoteza kvanta.** Proučavanja spektralne raspodjele zračenja užarenih tijela ili prototipa takva zračenja, zračenja crnog tijela, pokazala su da je spektar zračenja kontinuiran i da je maksimum raspodjele zračenja obrnuto proporcionalan apsolutnoj temperaturi tijela  $T$  (W. Wien, 1893):

$$\lambda_{\max} \approx \frac{1}{T}. \quad (7)$$

Ukupna izračena energija u jedinici vremena proporcionalna je četvrtoj potenciji temperature (Stefan-Boltzmannov zakon, 1897). Raspodjela ima oblik deformirane zvonaste krivulje s eksponentičnjim opadanjem u području visokih frekvencija (Wienova raspodjela) i porastom proporcionalnim kvadratu frekvencije u području malih frekvencija.

Zračenje crnog tijela, tj. šupljine u kojoj je u dinamičkoj ravnoteži zračenje s izvorima zračenja (oscilatorima) u stijenkama šupljine, idealan je model za provjeru klasične elektrodinamike i klasične statistike, jer to zračenje ne ovisi o obliku i materijalu tijela (G. R. Kirchhoff, 1859). Za gustoću elektromagnetske energije po jedinici frekvencije dobiva se

$$u_v = \frac{8\pi v^2}{c^3} \bar{u} = \frac{8\pi v^2}{c^3} \frac{hv}{e^{hv/kT} - 1}, \quad (8)$$

ako se za energiju pojedinih oscilatora uzme

$$E_n = hv \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9)$$

Prvi faktor u (8) jednak je broju oscilatora po jedinici volumena i frekvencije, a drugi je prosječna energija oscilatora. Prema klasičnoj je statistici

$$\bar{u} = kT, \quad (10)$$

gdje je  $k$  Boltzmannova konstanta, pa gustoća elektromagnetske energije postaje vrlo velika za visoke frekvencije, što je u suprotnosti s iskustvom. Pri proračunu srednje vrijednosti energije oscilatora M. Planck je pretpostavio, umjesto kontinuirane promjene energije, diskontinuiranu promjenu (s cijelobrojnim kvantnim brojem  $n$ ), pa je dobio izvanredno slaganje s iskustvom (8). Prema (9) energija je oscilatora  $E_n$  za dopuštena stanja, proporcionalna frekvenciji, dok je kvadrat amplitude  $a_n^2$  obrnuto proporcionalan frekvenciji.

Time je uvedena diskontinuirana promjena energije i kvadrata amplitude za unutrašnju pobudu oscilatora, pa je to početak kvantne fizike (1900).

Boltzmannova je konstanta

$$k = (1,38044 \pm 0,00007) \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, \quad (11)$$

dok se nova, Planckova konstanta  $\hbar$  mora odrediti iz spektralne raspodjele zračenja (sl. 7), pa iznosi

$$\hbar = (6,62517 \pm 0,0023) \cdot 10^{-34} \text{ Js}. \quad (12a)$$

Cesto se upotrebljava Planckova konstanta podijeljena sa  $2\pi$  i označena sa  $\hbar$  (čitaj: ha precrtno) u iznosu

$$\hbar = \frac{\hbar}{2\pi} = (1,05443 \pm 0,00004) \cdot 10^{-34} \text{ Js}. \quad (12b)$$

Kao što je umnožak Boltzmannove konstante i temperature ( $kT$ ) prirodno mjerilo toplinske energije, pa se sustavi, prema tome da li je energija veća ili manja od toga umnoška ( $E \gtrless kT$ ), razvrstavaju na vruće i hladne, tako je i umnožak Planckove konstante i frekvencije ( $hv$ ) mjerilo malih i velikih kvantnih efekata. Kad je

$$\frac{hv}{kT} \ll 1, \quad (13)$$

Planckova raspodjela prelazi u klasičnu Boltzmannovu raspodjelu.

Hamiltonova funkcija za ukupnu energiju linearog harmoničkog oscilatora mase  $m$  i frekvencije  $\omega = 2\pi\nu$  može se napisati u obliku

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q^2 = \nu J, \quad (14)$$

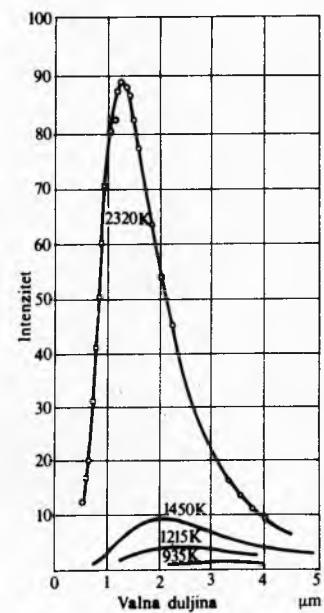
pa je

$$\frac{\partial H}{\partial J} = \nu. \quad (15)$$

Planckov uvjet kvantizacije energije oscilatora u ravnini, koju razapinje koordinata  $q$  i njen kanonski konjugirani impuls  $p = m\dot{q}$  (fazna ravnina), ekvivalentan je ograničenju mogućih vrijednosti faznog integrala (u ravnini ili po stazi)

$$J = \iint dp dq = \oint p dq = h \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots). \quad (16)$$

U tom se obliku kvantizacija može prirodno poopćiti na sve kanonski konjugirane varijable klasične fizike (A. Sommerfeld i W. Wilson, 1915) i kanonski formalizam postaje osnovni formalizam za formulaciju kvantne mehanike, a derivacija Hamiltonove funkcije po varijabli djelovanja  $J$  (15) može poslužiti kao opća definicija frekvencije.



Sl. 7. Spektralna raspodjela zračenja crnog tijela za različite temperature

Za rotator će impuls vrtnje  $p_\varphi$  biti konstanta gibanja, pa je

$$E_n = \frac{1}{2I} p_\varphi^2 = \frac{\hbar^2 n^2}{8\pi^2 I}, \quad (17)$$

jer je

$$p_\varphi = n \frac{\hbar}{2\pi} = n\hbar = mvr, \quad (18)$$

gdje je  $v$  brzina čestice,  $I$  moment inercije,  $r$  udaljenost mase od središta vrtnje, a  $\hbar$  Planckova konstanta podijeljena sa  $2\pi$ .

**Einsteinova hipoteza fotona.** Dalekosežne posljedice Planckove raspodjele zračenja crnog tijela (8) uočio je A. Einstein (1905, 1909). Kvadrat fluktuacije energije zračenja  $\bar{E}$  u malom volumenu  $\Delta V$  i uskom intervalu frekvencija  $\Delta\nu$  oko srednje energije  $\bar{E} = \Delta V \Delta\nu \bar{u}_v$  može se rastaviti u dva dijela

$$(E - \bar{E})^2 = kT^2 \frac{d\bar{E}}{dT} = hv\bar{E} + \frac{c^3}{8\pi v^2 \Delta V \Delta\nu} \bar{E}^2. \quad (19)$$

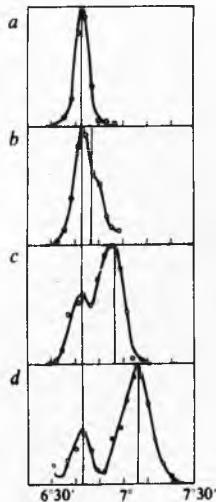
Prvi član, koji je proporcionalan srednjoj energiji  $\bar{E}$ , prevlada pri višim frekvencijama pa predstavlja nekoherenčni dio fluktuacije, tj. onaj dio koji potječe od jednakih, nezavisnih čestica (kvantata zračenja, fotona) energije  $hv$  i impulsa  $p = hv/c = \hbar/\lambda$ .

Koherenčni dio fluktuacije karakterističan je za valni karakter zračenja i dominirat će pri nižim frekvencijama. Korpuskularni i valni karakter zračenja pojavljuju se ravnopravno u Planckovoj formuli, što dokazuje dvojnu prirodu zračenja. Kvantizirajući energije oscilatora, izvora i ponora zračenja, ujedno je kvantizirano i samo zračenje. Energija, impuls i

impuls vrtnje elektromagnetskog vala nisu kontinuirano rasporedeni u prostoru, nego su koncentrirani u točkama gdje se foton nalaze. To je ishodište kvantne teorije valnih polja. Planckova formula (8) može biti shvaćena i kao rezultat nove statistike (Bose-Einsteinova statistika, 1924). Energija fotona vidljivog područja iznosi  $\sim 1,8\cdots 3$  eV.

Einsteinova hipoteza fotona vrlo prirodno tumači svojstva fotoemisije elektrona, koju je otkrio H. Hertz (1887). Kinetička energija elektrona izbačenih iz metalnih listića pri apsorpciji fotona mora biti proporcionalna frekvenciji, a broj elektrona intenzitetu upotrijebljene svjetlosti (Ph. Lenard, 1903). Ako je energija veze elektrona u metalu  $E_b$ , bit će najveća moguća energija elektrona  $E_e = h\nu - E_b$ , što pokazuje održavanje energije u procesu fotoemisije, a u suprotnosti je s klasičnom elektrodinamikom koja ne može rastumačiti tako veliku koncentraciju energije u području elektrona.

**Održanje energije i impulsa.** Da se neposredno pokaže održanje energije i impulsa pri elastičnim srazovima fotona s elektronima, nužno je od četiri nepoznate kinematičke veličine (energije i impulsi raspršenih elektrona i fotona) izmjeriti u istom eksperimentu samo tri, jer je četvrta određena zakonom o održanju energije i impulsa.



Sl. 8. Raspršenje rendgenskih zraka na elektronima grafta. a linija  $K_{\alpha}$  molibdene valne duljine 0,071 nm, b, c i d raspršene linije pod kutom  $45^{\circ}$ ,  $90^{\circ}$  i  $145^{\circ}$



Sl. 9. Dvostruko raspršenje fotona u Compton-Simonovu eksperimentu. Na gornjem dijelu slike označeni su smjerovi upadnog i raspršenog fotona i pokrenutog elektrona

Mjereći samo promjenu valne duljine raspršene svjetlosti u određenom smjeru (A. H. Compton, 1923), dobiva se (sl. 8)

$$\Delta\lambda = (\lambda_0 - \lambda) = \frac{h}{mc} (1 - \cos\beta), \quad (20)$$

gdje je  $h/mc = 0,00242$  nm Comptonova valna duljina čestice, a  $\beta$  kut između upadne i raspršene svjetlosti. Kad se mjeri samo energija i impuls raspršenih elektrona pomoću Wilsonove komore u magnetskom polju (Ch. T. R. Wilson, 1923; W. Bothe i H. Geiger, 1925), dobiva se

$$E_{\text{kin}} = h(v - v_0) = h\nu \frac{\frac{2h\nu}{mc^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{1 + \frac{2h\nu}{mc^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}. \quad (21)$$

To su relacije kojima se provjerava dio kinematike što se odnosi na raspršeno zračenje ili elektron.

Pomoću drugog Comptonova efekta (dvostruko raspršenje), u Wilsonovoj komori, može se odrediti u istom eksperimentu, osim energije i impulsa raspršenog elektrona, i smjer raspršenog fotona (sl. 9, A. H. Compton i F. Simon, 1925). Tako je uspjelo u potpunosti provjeriti zakone o održanju energije i impulsa

pri raspršenju elektromagnetskog zračenja na elektronima, dok klasična elektrodinamika ne daje niti promjenu frekvencije niti usmjerenost raspršenog zračenja.

### Bohr model atoma i princip korespondencije

Velik napredak predstavlja Bohrov (1913) proračun Balmerove formule (1), (2)

$$v_{nk} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right), \quad \text{za } n \neq k = 1, 2, 3, \dots \quad (22)$$

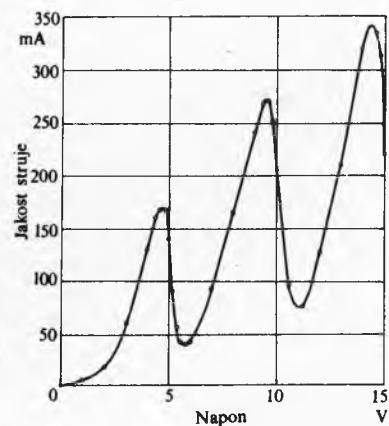
Rydbergove konstante

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} \quad (23)$$

i polumjera vodikova atoma

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 me^2} = 0,528 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \quad (24)$$

gdje je  $m$  masa, a  $e$  naboj elektrona. To je ostvareno upotrebom klasičnih jednadžbi gibanja za planetarni model atoma, uzimajući pri tom da klasično mogućih staza samo kružnice (rotator) s cijelobrojnim impulsom vrtnje ( $n = l$ ). Kvantizirajući



Sl. 10. Jakost struje u ovisnosti o naponu pri prolazu sporih elektrona kroz živine pare (Franck-Hertzov pokus). Za 4,9, 9,8 i 14,7 eV pojavljuje se jednostruko, dvostruko i trostruko neelastično raspršenje elektrona na atomima žive i vrlo osjetljivi gubitak kinetičke energije

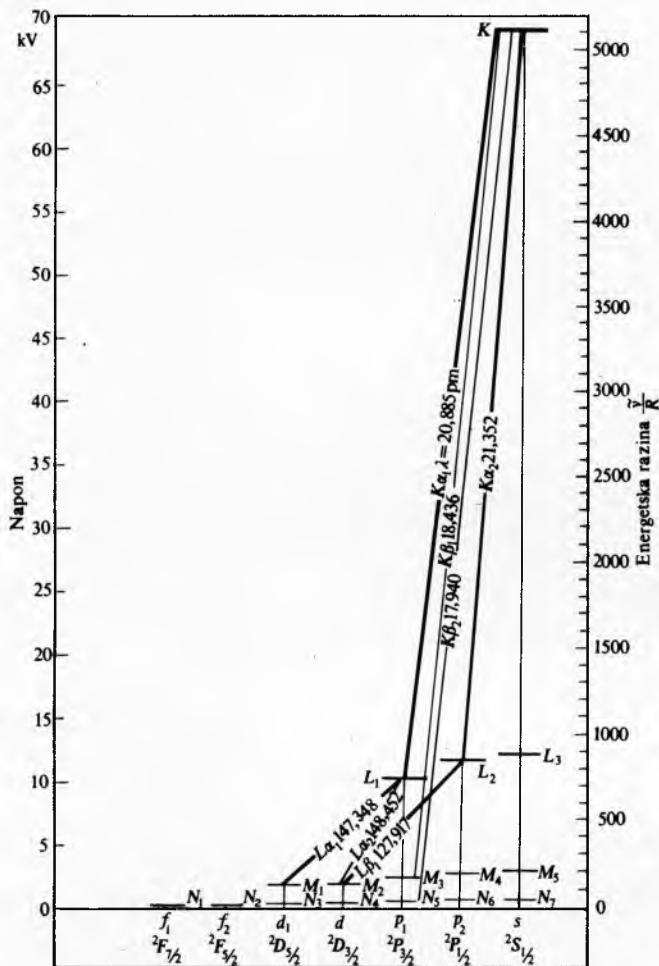
osim impulsa vrtnje i energiju, određene su moguće vrijednosti velikih i malih poluosi elipse, pa se glavni kvantni broj  $n$  mora zamijeniti zbrojem  $n_r + l$ , gdje je  $n_r$  radijalni kvantni broj ( $n_r \leq n$ ). Stanja određena kvantnim brojem  $n$  (ili  $n_r$  i  $l$ ) Bohr je nazvao stacionarnima i pretpostavio je (da bi rastumačio razliku između frekvencije ophodnje i frekvencije emitiranih spektralnih linija) da atom može biti u tim stacionarnim stanjima a da ne zrači neprekidno. To je u suprotnosti s klasičnom elektrodinamikom. Atom, dakle, emitira svjetlo frekvencije  $v_{nk}$  pri prijelazu iz višeg u niže stacionarno stanje (u skladu s principom kombinacije). Time su uvedeni kvantni skokovi, pa spontana emisija i prisilna apsorpcija postaju statistički procesi slični radioaktivnosti. U osnovnom stanju ( $n = 1$ ) atom ne zrači, pa je stabilan.

Eksperimenti (J. Franck i H. Hertz, 1913) s prolazom elektrona kroz pare i plinove pokazuju nagle promjene struje pri određenim vrijednostima napona, što je povezano s mogućnošću jednostrukog ili višestrukog, neelastičnog raspršenja sporih elektrona na atomima plina ili para kad je energija elektrona blizu cijelobrojnog višekratnika razlike energija stacionarnih stanja (sl. 10).

**Azimutalna kvantizacija.** Uvođenjem azimutalne kvantizacije s mogućnošću samo diskretne orijentacije angularnog momenta

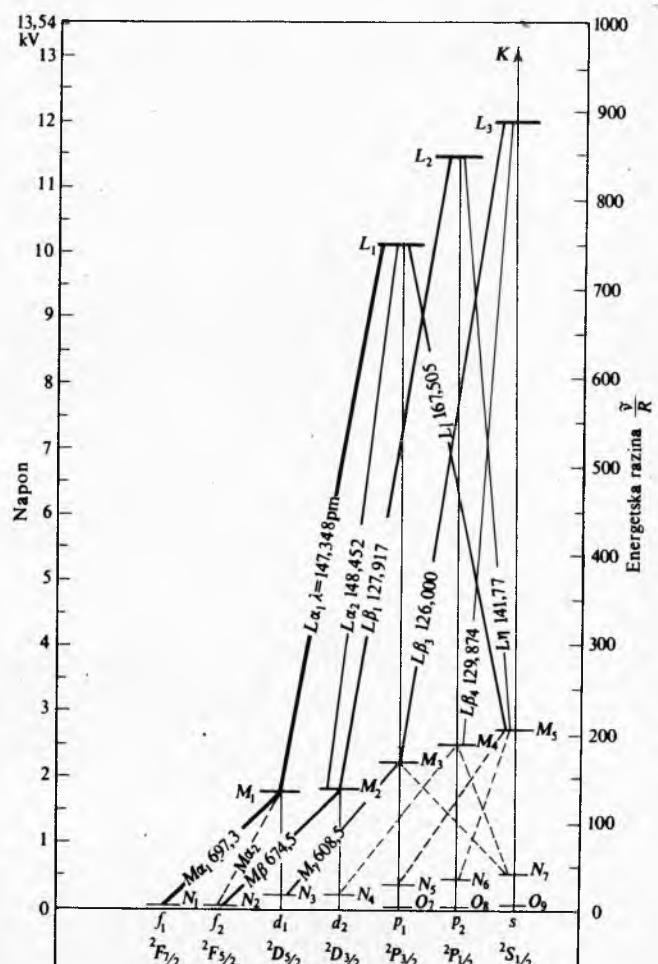
s projekcijom  $\mu$  ( $\mu = l, l-1, \dots, 0, -1, \dots, -l+1, -l$ ) na os kvantizacije, atomski termi s impulsom vrtnje  $l$  cijepat će se (u magnetskom polju) na  $(2l+1)$  stanja  $\left(\Delta E_\mu = \frac{e\hbar H}{4\pi mc} \mu\right)$ .

Prijelazi između stanja sa  $\Delta l = \pm 1$  i  $\Delta \mu = 0, \pm 1$  daju tri linije normalnog Zeemanova efekta gledane okomito na smjer polja. U smjeru polja pojavit će se samo dvije linije sa  $\Delta \mu = \pm 1$ . Klasični električni dipol može se predočiti kao linearno polarizirani dipol u smjeru osi kvantizacije, te lijevo i desno cirkularno polarizirani dipol u ravnni okomitoj na os kvantizacije. Gledano u smjeru magnetskog polja postoje dvije  $\Delta \mu = \pm 1$  lijevo i desno cirkularno polarizirane linije. Okomito na smjer polja vide se tri linearno polarizirane linije. To su one sa  $\Delta \mu = 0$  i  $\Delta \mu = \pm 1$  koje su polarizirane u smjeru i okomito na smjer magnetskog polja. Klasično se i kvantno objašnjenje normalnog Zeemanova efekta podudara npr. za cink i slične elemente (sl. 4).



Sl. 11. Shematski prikaz nastanka rendgenskih zraka za volfram (Z = 74) pri popunjavanju šupljina u ljuskama K, L i M (potpuni prikaz). Energetska razina je prikazana omjerom valnog broja  $\tilde{v} = v/c = 1/\lambda$  i Rydbergove konstante R

U okviru Bohrova modela dade se kvalitativno objasniti i pojava ljuskaste strukture pojedinih atoma i atomske grupa kako je proizašla iz istraživanja rendgenskih spektara atoma (H. G. J. Moseley, 1913/14; W. Kossel, 1916). Optičke spektre emitiraju pobuđeni periferni (vanjski, valentni ili optički aktivni) elektroni, dok karakteristične rendgenske zrake (energije  $\sim 100$  keV) nastaju popunjnjem šupljina unutrašnjih ljusaka. Sistematička je rendgenskih spektara (sl. 11, 12 i 13) (energije ionizacije, kemijska svojstva elemenata itd.) u skladu sa 2, 8, 18, 32, ... elektrona smještena u K, L, M, N, O, ... ljuskama koje odgovaraju glavnom kvantnom broju  $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  (sl. 14).



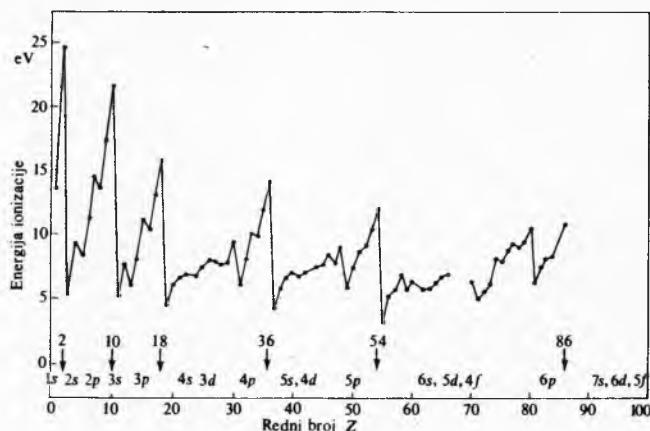
Z			K 1s	L 2s 2p	M 3s 3p 3d	N 4s 4p 4d 4f	O 5s 5p 5d	P 6s 6p 6d	Q 7s
1 2	H He	$^2S_{1/2}$ $^1S_0$	1 2						
3	Li	$^2S_{1/2}$	2	1					
4	Be	$^1S_0$	2	2					
5	B	$^2P_{1/2}$	2	2 1					
6	C	$^3P_0$	2	2 2					
7	N	$^4S_{3/2}$	2	2 3					
8	O	$^3P_2$	2	2 4					
9	F	$^2P_{3/2}$	2	2 5					
10	Ne	$^1S_0$	2	2 6					
11	Na	$^2S_{1/2}$	2	2 6	1				
12	Mg	$^2S_0$	2	2 6	2				
13	Al	$^2P_{1/2}$	2	2 6	2 1				
14	Si	$^3P_0$	2	2 6	2 2				
15	P	$^4S_{3/2}$	2	2 6	2 3				
16	S	$^3P_2$	2	2 6	2 4				
17	Cl	$^2P_{3/2}$	2	2 6	2 5				
18	Ar	$^1S_0$	2	2 6	2 6				
19	K	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6	1			
20	Ca	$^1S_0$	2	2 6	2 6	2			
21	Sc	$^2D_{3/2}$	2	2 6	2 6 1	2			
22	Ti	$^3F_2$	2	2 6	2 6 2	2			
23	V	$^4F_{3/2}$	2	2 6	2 6 3	2			
24	Cr	$^7S_3$	2	2 6	2 6 5	1			
25	Mn	$^6S_{3/2}$	2	2 6	2 6 5	2			
26	Fe	$^5D_4$	2	2 6	2 6 6	2			
27	Co	$^4F_{1/2}$	2	2 6	2 6 7	2			
28	Ni	$^3F_4$	2	2 6	2 6 8	2			
29	Cu	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	1			
30	Zn	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2			
31	Ga	$^2P_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 1			
32	Ge	$^3P_0$	2	2 6	2 6 10	2 2			
33	As	$^4S_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 3			
34	Se	$^3P_2$	2	2 6	2 6 10	2 4			
35	Br	$^2P_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 5			
36	Kr	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6			
37	Rb	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6	1		
38	Sr	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6	2		
39	Y	$^2D_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2		
40	Zr	$^3F_2$	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2		
41	Nb	$^6D_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1		
42	Mo	$^7S_3$	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1		
43	Tc	$^6S_{5/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 5	2		
44	Ru	$^5F_5$	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1		
45	Rh	$^4F_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1		
46	Pd	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10			
47	Ag	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1		
48	Cd	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2		
49	In	$^2P_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1		
50	Sn	$^3P_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2		
51	Sb	$^4S_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3		
52	Te	$^3P_2$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4		
53	I	$^2P_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5		
54	Xe	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6		

Tablica 1  
SPORED ELEKTRONA U ELEMENTIMA

Z			K	L	M	N	O	P	Q
			1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s
55	Cs	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
56	Ba	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
57	La	$^2D_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2	
58	Ce	( $^3H_4$ )	2	2 6	2 6 10	2 6 10 1	2 6 1	2 ?	
59	Pr	—	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6 1	2 ?	
60	Nd	—	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6	2	
61	Pm	—	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6	2 ?	
62	Sm	$^7F_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6	2	
63	Eu	$^8S_{7/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6	2	
64	Gd	$^9D$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6 1	2	
65	Tb	—	2	2 6	2 6 10	2 6 10 8	2 6 1	2 ?	
66	Dy	—	2	2 6	2 6 10	2 6 10 9	2 6 1	2 ?	
67	Ho	—	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6 1	2 ?	
68	Er	—	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6 1	2 ?	
69	Tm	$^2F_{7/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6	2	
70	Yb	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6	2	
71	Lu	$^2D_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2	
72	Hf	$^3F_2$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2	
73	Ta	$^4F_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2	
74	W	$^5D_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2	
75	Re	$^6S_{5/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2	
76	Os	$^5D_1$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2	
77	Ir	$^4F$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2	
78	Pt	( $^3D$ )	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1 ?	
79	Au	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1	
80	Hg	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2	
81	Tl	$^2P_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1	
82	Pb	$^3P_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
83	Bi	$^4S_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3	
84	Po	$^3P_2$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4	
85	At	$^2P_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5	
86	Rn	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
87	Fr	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1
88	Ra	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2 ?
89	Ac	( $^2D_{3/2}$ )	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2 ?
90	Th	( $^3F_2$ )	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2 ?
91	Pa	( $^4F_{3/2}$ )	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2 ?
92	U	( $^2D_0$ )	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2
93	Np	?	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2 ?
94	Pu	?	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 5	2 6 1	2 ?
95	Am	?	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2
96	Cm	?	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2 ?
97	Bk	?	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 8	2 6 1	2 ?
98	Cf	?	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 9	2 6 1	2 ?
99	E	?	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6 1	2 ?
100	Fm	?	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 11	2 6 1	
101	Mv	?	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6 1	
102	No	?	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 13	2 6 1	
103	Lr	?	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 13	2 6 1	2 ?

Tablica prikazuje elemente s konfiguracijama osnovnih stanja prema spektroskopskim podacima. Oznake  $S, P, D, \dots$  stoje za ukupni orbitalni impuls vrtjne  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Desni donji indeks označuje ukupni angularni moment  $J = 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ ,  $J = L + S$ , a leiji gornji indeks multiplicite  $2S + 1$ . Međudjelovanje elektrona, kako se vidi, više zasjenjuje stanja nižega orbitalnog i angularnog momenta, a najviše stanja s.

Osim elemenata u tablici, nađeni su i elementi s rednim brojevima 104 i 105, o prioritetu i imenima kojih se još vode polemike.



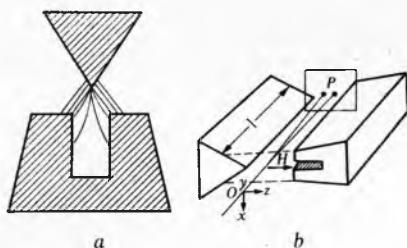
Sl. 14. Vrijednosti energije ionizacije kao funkcije rednog broja elemenata  $Z$ . Označene su pune ljske, a ispod apscise jednočestiće bazične konfiguracije s glavnim kvantnim brojem  $n$ .

Tako je npr. za  $M$  ljsku ( $n = 3$ ):  $n_r = 3$ ,  $l = 0$ ;  $n_r = 2$ ,  $l = 1$  i  $n_r = 1$ ,  $l = 2$ , pa se može govoriti o  $M_I$ ,  $M_{II}$  i  $M_{III}$  podljkuskama.

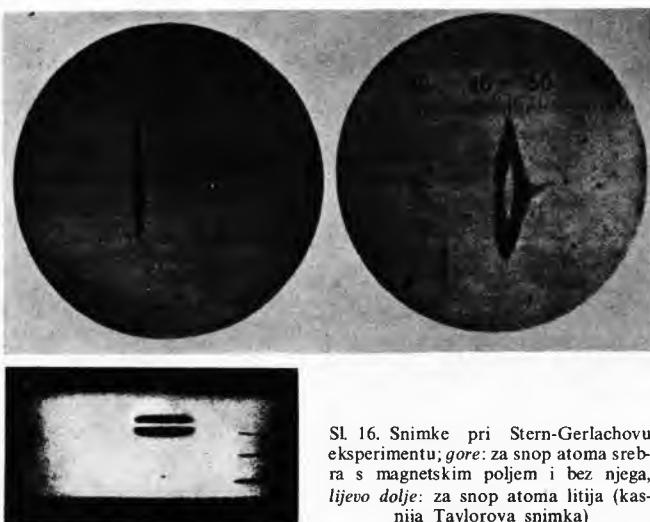
Uzimajući u obzir degeneraciju ( $2l + 1$ ) povezanu s kvantnim brojem  $\mu$ , vidi se da je broj tako određenih stanja u ljkuskama upola manji od eksperimentalno utvrđenih (tabl. 1).

Puštajući atome srebra, isparene iz užarene srebrne kugle, kroz nehomogeno magnetsko polje (sl. 15), O. Stern i W. Gerlach (1922) ustanovili su da je nakon prolaza kroz magnetsko polje snop atoma rascijepljjen u smjeru porasta magnetskog polja na dva dijela jednakog intenziteta (sl. 16). Kako srebro ima 47 elektrona ( $Z = 47$ ), popunjene su ljske  $K$ ,  $L$  i  $M$ , te stanja  $4s$ ,  $3p$  i  $2d$  u ljkuci  $N$ , a to je 46 elektrona, preostali je elektron, prema optičkim svojstvima srebra, u stanju  $5s$  ljkuce  $O$ . Magnetski moment atoma srebra je  $e\hbar/(2mc)$ , a impuls vrtnje  $\hbar/2$ .

Cijepanje linije D natrija, koji ima u osnovnom stanju pune ljske  $K$  i  $L$ , te jedan elektron u ljkuci  $M$  u stanju  $3s$ , nastaje



Sl. 15. Shematski prikaz (a) uredaja i (b) otklova snopa atoma pri prolazu kroz nehomogeno magnetsko polje u Stern-Gerlachovu eksperimentu



Sl. 16. Snimke pri Stern-Gerlachovu eksperimentu, gore: za snop atoma srebra s magnetskim poljem i bez njega, lijevo dolje: za snop atoma litija (kasnija Taylorova snimka)

zbog postojanja dvaju pobuđenih rascijepljenih  $2p$  terma. Sistematička spektara pokazuje da su stanja s jednostavna singletna, a stanja  $p$ ,  $d$ ,  $f$  itd. čine dublete u atomima s neparnim brojem elektrona (H, Li, Na itd.). U magnetskim poljima takvi atomi ne slijede normalno Zeemanovo cijepanje. U atomima s parnim brojem elektrona (He, Be, Mg, Ca itd.) postoje singletna i tripletna stanja. Udaljavanjem od punih ljsaka, osim singleta i dubleta, postoje i kvadrupleti, sekstupleti itd. u neparnim, a pored tripleta, kvintupleti, septupleti itd. u parnim atomima (vidi sl. 5 i 6).

**Paulijev princip zabrane.** W. Pauli (1924) upozorio je da i jezgre (sastavljene od protona i neutrona) mogu imati magnetski moment i impuls vrtnje koji mogu utjecati na cijepanje spektralnih linija (hipersfina struktura). S. A. Goudsmith i G. E. Uhlenbeck uspjejavaju (1926) na bizmutu  $^{209}\text{Bi}$ , kao vrlo povoljnom primjeru ( $6p_{3/2}$  osnovno stanje), ustanoviti cijepanje svakog Zeemanova terma na  $2I + 1 = 10$  (uz  $I = 9/2$ ) terma i time izmjeriti impuls vrtnje jezgre atoma bizmita polucjelobrojan, nego su, za neproturječno objašnjenje anomalnog Zeemanova efekta kao bazične strukture, morali također za atom uvesti polucjelobrojni impuls vrtnje. Cjelobrojnom impulsu vrtnje staze elektrona s magnetskim momentom  $\vec{\mu} = \frac{e}{2mc} \vec{l}$  Goudsmith i Uhlenbeck pridružuju još i unutrašnji polucjelobrojni impuls vrtnje  $\hbar/2$  sa dvije moguće orientacije i magnetskim momentom  $\mu_e = \frac{e\hbar}{2mc}$  ( $\vec{\mu} = \frac{e}{mc} \vec{s}$ ). Time su odjednom riješene razlike između anomalnog i normalnog Zeemanova efekta, rastumačeno je cijepanje snopa atoma u nehomogenom magnetskom polju, faktor 2 u ljkastoj strukturi atoma i fina struktura spektralnih linija. Za novi stupanj slobode W. Pauli uvedi novi kvantni broj  $s$ , a da bi rastumačio odsutnost triplete komponente u osnovnom stanju helija i drugih sličnih elemenata, uvedi opći princip zabrane (Paulijev princip, 1926). Jedno stacionarno stanje može biti zaposjednuto samo jednim elektronom, odnosno dva elektrona ne mogu imati jednake sve kvantne brojeve.

U osnovnom stanju helija  $n_1 = n_2 = 1$   $l_1 = l_2 = 0$ , pa su spinovi orientirani antiparalelno. Ni spin, a ni Paulijev princip nemaju klasičnog analogona, pa su oni karakteristike mikroskopskih pojava koje su ad hoc ugrađene u kvantnu fiziku.

Orbitalni i spinski impuls vrtnje elektrona služi se u ukupni impuls vrtnje  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ . Za dva ili više elektrona vrijedi  $\vec{j}_1 + \vec{j}_2 = \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  sa  $\vec{s}_1 + \vec{s}_2 = \vec{S}$  i  $\vec{l}_1 + \vec{l}_2 = \vec{L}$ . Ako je uzajamno djelovanje spin-a sa stazom (s obzirom na orbitalne momente), prvo će se povezati  $\vec{l}_1$  i  $\vec{s}_1$  u  $j_1$  te  $\vec{l}_2$  i  $\vec{s}_2$  u  $j_2$ , a zatim  $j_1$  i  $j_2$  u  $\vec{J}$ . To je slučaj  $j-j$  vezanja. Pri Russell-Saundersovu vezanju dominira uzajamno djelovanje orbitalnih momenata, pa se povezuju najprije orbitalni momenti vrtnje u  $L$ , a spinovi u  $S = 0$  singletno, u  $S = 1$  tripletno stanje, odnosno u  $S = 2, 3, \dots$ . Dakle, stanja  $s_{1/2}$  su s obzirom na  $l = 0$  singletna stanja, a stanja  $p_{1/2}$  i  $p_{3/2}$ ,  $d_{3/2}$  i  $d_{5/2}$  itd. su dubleti sa  $l = 1$  i  $l = 2$  itd. Kad je  $p_{1/2}$  i  $d_{3/2}$ , spin je orijentiran suprotno stazi, a kad je  $p_{3/2}$  i  $d_{5/2}$ , spin je paralelan impulsu vrtnje staze. Zbog toga je fina struktura posljedica unutrašnjeg Zeemanova efekta, tj. međusobnog djelovanja spin-a i staze.

U vanjskom magnetskom polju termi s određenim  $n$  i  $j$  cijepaju se na  $2j + 1$  stanja. Normalni Zeemanov efekt najjednostavnije nastaje kad dva  $s_{1/2}$  elektrona u osnovnom stanju imaju spin  $S = 0$ , a u pobuđenom stanju jedan  $s$  i jedan  $p$  elektron  $S = 1$  i  $L = 1$ . Paralelne orientacije spin-a elektrona  $S = 1$  dat će triplete terma pobuđenih stanja. U jakim magnetskim poljima posebno će se orijentirati impuls vrtnje staze, a posebno spina (Paschen-Backov efekt).

**Princip korespondencije.** Ohrabren uspjesima svojeg pristupa, Bohr formulira princip korespondencije (1917—1923), polazeći od činjenice da u vodikovu atomu za velike kvantne brojeve ( $n \approx 100$ ) postoji slaganje između klasične frekvencije ophodnje ( $\nu_{\text{oph}}$ ) elektrona u atomu i prijelazne kvantne frekvencije ( $\nu_{n,n-1}$ )

pa vrijede relacije

$$\nu_{\text{oph}} = \frac{4\pi^2 me^4}{h^3 n^3} \approx \nu_{n,n-1}, \quad \text{za } n \gg 1. \quad (25)$$

Za stazu i impuls može se pisati

$$q_n(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} c_k(n) \exp[2\pi i k v(n)t] \quad (26)$$

$$p_n(t) = m \frac{d}{dt} q_n(t), \quad \text{sa } c_k^*(n) = c_{-k}(n). \quad (27)$$

Staza  $q_n(t)$  za jedan stupanj slobode (periodičkog gibanja) koja odgovara kvantnom broju  $n$  prikazana je pomoću frekvencija  $k v(n)$  i amplituda  $c_k(n)$ , tzv. Fourierovih elemenata staze. U faznom je prostoru staza  $p,q$  općenito zatvorena krivulja. U klasičnoj elektrodinamici frekvencijama i amplitudama u potpunosti su određena svojstva zračenja (frekvencija, intenzitet i polarizacija). Ako je tako i u kvantnoj mehanici, i klasične se veličine za  $k \neq 1$  (svako  $k$ ) mogu prevesti u kvantne prema formulama

$$kv(n) \rightarrow \nu_{n,n-k} = \frac{E_n - E_{n-k}}{h} \quad (28)$$

$$c_k(n) \rightarrow a_{n,n-k}. \quad (29)$$

Prema Einsteinu (1917), ako je zračenje u ravnoteži s izvorima, konzistentnost Planckove raspodjele zahtjeva da osim spontane emisije, koju je uveo Bohr, mora postojati i prisilna emisija koja nastaje zbog međudjelovanja izvora sa zračenjem (negativna apsorpcija). Ako je zaposjednutost stacionarnih stanja u stanju ravnoteže (na nekoj temperaturi) određena Boltzmannovom raspodjelom, vjerojatnost spontane ( $A_n^m$ ) i prisilne emisije ( $B_n^m$ ) jednog fotonu u jedinici vremena pri prijelazu atoma (molekule) iz stacionarnog stanja  $E_n$  u stacionarno stanje  $E_m$  bit će povezane relacijama

$$A_n^m = \frac{8\pi v^2}{c^3} h v B_n^m = \varrho(v) B_n^m; \quad B_n^m = B_m^n \quad (30)$$

$$h v = E_n - E_m, \quad (31)$$

$\varrho(v)$  je gustoća energije zračenja na jedinicu frekvencije. Emisija i apsorpcija su statistički procesi.

Kvanti elektromagnetskog zračenja (fotoni), energija  $h\nu$ , energija impulsa  $h/\lambda$  i impulsa vrtnje  $h/(2\pi)$  uzrokuju i pojave interferencije i ogiba, koje se obično nazivaju valnim pojavama. U elementarnim procesima emisije i apsorpcije nastaju ili nestaju pojedinačni fotoni određenih karakteristika. Za takve se fotone pretpostavlja da su točkasti i nedjeljivi, jer se ne daju rasjeći na dva ili više dijelova frekvencije  $v$  i ukupne energije  $h\nu$ , pa su interferentne i ogibne pojave vezane uz pojedinačne fotone i njihovo uzajamno djelovanje s preprekama (zastorima).

Interferencija i ogib dobivaju se i izvorima vrlo slabog intenziteta (G. I. Taylor, 1909; Biberman, Suškin i Fabrikant,

1949), što je ekvivalentno s višestrukim ponavljanjem eksperimenta s jednim fotonom. Kako je foton nedjeljiv, interferentna i ogibna slika (sl. 17 i 18) dobiva se ne samo na fotografskoj ploči nego i onda ako se (kao pri fotoefektu ili raspršenju) registriraju pojedini fotoni lokalizirani na dijelu zastora (dakle kao čestice). Pojedini fotoni padat će nepredvidljivo po zastoru, a ako se izbroji mnogo fotona, njihova raspodjela intenziteta dat će interferentnu ili ogibnu sliku kao što je izračunata u klasičnoj elektrodinamici. To je i razumljivo jer su jednadžbe i rubni uvjeti u oba slučaja jednaki, a valni paket složen od monokromatskih ravnih valova oplakuje istodobno cijeli otvor. U klasičnom valnom paketu svi su valovi istodobno zastupljeni i cijela interferentna ili ogibna slika nastaje od jednog valnog paketa, a za fotone je u svakom eksperimentu bitno različita od nule (na zastoru za detekciju) samo jedna jedina amplituda (tamo gdje je foton registriran), pa je interferentna ili ogibna slika rezultat mnogokratnog ponavljanja eksperimenta (s jednim fotonom).



a



b

Sl. 18. Ogibna slika snopa rendgenskih zraka. a snop bijelih rendgenskih zraka pri prolazu kroz monokristale natrij-klorida, b snop monokromatskih rendgenskih zraka pri prolazu kroz aluminijске listice

Usprkos istom obliku princip superpozicije ima bitno različito značenje. U klasičnoj fizici zbrajaju se stvarne amplitude, a za foton amplitude vjerojatnosti.

Za razliku od Comptonova efekta, kad se fotoni raspršuju na elektronima uz promjenu impulsa i energije, tu se radi o elastičnom raspršenju pojedinih fotona na makroskopskom zastoru, pa oni mijenjaju samo smjer impulsa.

### Disperzija svjetlosti i Thomas-Kuhnov zakon zbroja oscilatorskih jakosti

P. Drude je (1900) izračunao indeks loma, a time i dielektričnost (dielektričku konstantu)  $\epsilon$  materijala kao funkciju frekvencije normalnih oscilacija  $\omega_k$ , oscilatorskih jakosti  $f_k$  i prigušenja  $\gamma_k$  za upadno svjetlo frekvencije  $\omega = 2\pi v$

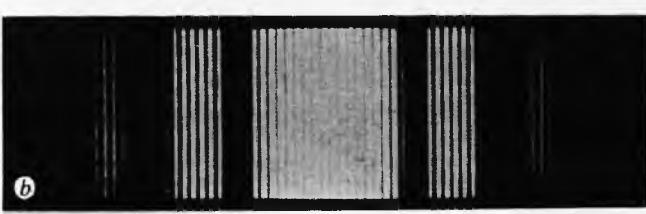
$$\epsilon(\omega) - 1 = 4\pi N \frac{e^2}{m} \sum_k f_k \frac{(\omega_k^2 - \omega^2) + i\omega\gamma_k}{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + \gamma_k^2 \omega^2}, \quad (32)$$

gdje je  $N$  broj molekula u jedinici volumena. Suma se proteže po svim normalnim oscilacijama elektrona u molekuli (atomu).

Klasični izraz za disperziju svjetlosti u parama i plinovima vrlo je važan jer sadrži, osim frekvencija, i amplitude pojedinih oscilatora u atomu (virtuelni orkestar), koje se kriju u oscilatorskim jakostima, a što se može neposredno mjeriti. Imaginarni dio indeksa loma odnosi se na apsorpciju. Za  $\omega_k \neq \omega$  i  $\gamma_k \ll \omega_k - \omega$  radi se o disperzijskim, a za  $\omega_k \approx \omega$  o rezonantnim procesima (tabl. 2 i 3).



a



b

Sl. 17. Ogibna slika svjetlosti kroz dvije pukotine. a nema interferentnih pruga jer je izmjenično bila zatvorena jedna pa druga pukotina, te je slika jednaka onoj kao da je samo jedna pukotina, b interferentne pruge kad svjetlost prolazi kroz dvije pukotine

Tablica 2  
OSCILATORSKE JAKOSTI ZA VODIKOV ATOM

Početno	1s	2s	2p		3s	3p		3d		4s	4p		4d		4f		
	Konačno	np	np	ns	nd	np	ns	nd	np	nf	np	ns	nd	np	nf	nd	ng
$n=1$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,4162	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0,0791	0,4349	0,014	0,696	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0,0290	0,1028	0,0031	0,122	0,484	0,032	0,619	0,011	1,016	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0,0139	0,0419	0,0012	0,044	0,121	0,007	0,139	0,0022	0,156	0,545	0,053	0,610	0,028	0,890	0,009	1,345	—
6	0,0078	0,0216	0,0006	0,022	0,052	0,003	0,056	0,0009	0,053	0,138	0,012	0,149	0,006	0,187	0,0016	0,183	—
7	0,0048	0,0127	0,0003	0,012	0,027	0,002	0,028	0,0004	0,025	0,060	0,006	0,063	0,002	0,072	0,0005	0,058	—
8	0,0032	0,0081	0,0002	0,008	0,016	0,001	0,017	0,0002	0,015	0,033	0,003	0,033	0,001	0,037	0,0003	0,027	—
$n=9 \dots \infty$	0,0109	0,0268	0,0007	0,023	0,048	0,002	0,045	0,0007	0,037	0,082	0,006	0,075	0,002	0,081	0,0006	0,045	—
asimptotski	$1,6n^{-3}$	$3,7n^{-3}$	$0,1n^{-3}$	$3,3n^{-3}$	$6,2n^{-3}$	$0,3n^{-3}$	$6,1n^{-3}$	$0,07n^{-3}$	$4,4n^{-3}$	$9,3n^{-3}$	$0,7n^{-3}$	$9,1n^{-3}$	$0,3n^{-3}$	$8,6n^{-3}$	$0,05n^{-3}$	$3,5n^{-3}$	—
Diskretni spektar	0,5650	0,6489	-0,119	0,928	0,707	-0,121	0,904	-0,402	1,302	0,752	-0,126	0,912	-0,406	1,267	-0,715	1,658	—
Kontinuirani spektar	0,4350	0,3511	0,008	0,183	0,293	0,010	0,207	0,002	0,098	0,248	0,015	0,199	0,006	0,133	0,001	0,056	—
Ukupno	1,000	1,000	-0,111	1,111	1,000	-0,111	1,111	-0,400	1,400	1,000	-0,111	1,111	-0,400	1,400	-0,714	1,714	—

Računane oscilatorske jakosti vodikova atoma (usrednjene preko početnih i zbrojene preko konačnih magnetskih kvantnih brojeva) za prijelaze iz početnih stanja 1s, 2s, 2p, ... u konačna stanja sa  $n = 1, 2, 3, \dots, 8$ . Za prijelaze u  $n = 9$  do  $n \rightarrow \infty$  oscilatorske jakosti dane su kao zbroj. Izraz za asimptotsko ponašanje oscilatorskih jakosti dan je za velike vrijednosti od  $n$ . Konačno je naveden zbroj oscilatorskih jakosti za diskretni, a zatim i za kontinuirani spektar (fotoionizacije).

Tablica 3  
OSCILATORSKE JAKOSTI ZA NEKE IONE

Ion	Naboj jezgre Z	f-vrijednosti						f-zbrojevi					
		2s—2p	2s—3p	2s—4p	2s—5p	2s—6p	2s—7p	$\sum_{n=8}^{\infty} f(2s-np)$ (Više linije)	$\sum_{n=2}^{\infty} f(2s-np)$ (Sve linije)	$\int_0^{\infty} \left(\frac{df}{de}\right) de$ (Kontinuum)	Ukupni f-zbroj		
Li I	3	0,753	0,0055	0,0045	0,0027	0,0017	0,0011	0,003	0,772	0,291	1,063	—	
Be II	4	0,505	0,0804	0,0315	0,0156	0,0085	0,0052	0,012	0,658	0,287	0,945	—	
B III	5	0,366	0,151	0,0528	0,0241	0,0129	0,0078	0,022	0,637	0,338	0,975	—	
C IV	6	0,286	0,197	0,0650	0,0290	0,0156	0,0092	0,026	0,628	0,342	0,970	—	
N V	7	0,235	0,233	0,0734	0,0322	0,0170	0,0102	0,028	0,629	0,354	0,983	—	
O VI	8	0,199	0,257	0,0790	0,0343	0,0181	0,0107	0,028	0,626	0,370	0,996	—	
F VII	9	0,176	0,277	0,0835	0,0358	0,0188	0,0112	0,031	0,633	0,346	0,979	—	
Ne VIII	10	0,157	0,293	0,0860	0,0365	0,0194	0,0114	0,032	0,635	0,343	0,978	—	
Vodikov ion	$(\infty)$	0,000	0,435	0,103	0,0419	0,0216	0,0127	0,0349	0,649	0,351	1,000	—	

Računane i mjerene oscilatorske jakosti za izoelektronsku sekvencu iona Li te  $Be^+$ ,  $B^{++}$  itd., složene u konzistentnu tablicu i uspoređene s onima kod vodika.

Ako je disperzija (prigušenje oscilatora) uzrokovana samo reakcijom zračenja, gubitak energije klasičnog oscilatora u jedinici vremena  $\tau$  piše se pomoću (8) i (10) u obliku

$$-\frac{du}{dt} = \frac{\bar{u}}{\tau}; \quad \bar{u} = u_0 e^{-\frac{t}{\tau}}; \quad \frac{1}{\tau} = \gamma = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega^2}{mc^3}. \quad (33a)$$

Za kvantni oscilator koji je u ravnoteži sa zračenjem gubitak energije se nadoknađuje apsorpcijom iz zračenja i emisijom na račun pobuđenja oscilatora, pa vrijedi (za  $E_s < E_n < E_m$ )

$$\frac{\bar{u}}{\tau} f = (h v_{mn} B_n^m - h v_{ns} B_n^s) u_v = \frac{c^3}{8\pi v^2} \frac{f}{\tau} u_v. \quad (33b)$$

Uobičajeno je da se oscilatorske jakosti pišu posebno za emisiju, a posebno za apsorpciju, i da se izraze pomoću vjerojatnosti spontane emisije. Tako se uz pomoć (30) dobiva

$$f_{nm}^a = A_m^n(a) \cdot \tau \quad i \quad f_{ns}^e = A_s^n(e) \cdot \tau. \quad (34)$$

Princip korespondencije povezuje prijelazne vjerojatnosti s kvadratom dipolnog momenta (izračena energija u jedinici vremena podijeljena s energijom fotona), pa je

$$A_m^n = \frac{4\omega_{mn}^4}{3c^3} |P_{mn}|^2 \frac{1}{h v_{mn}}; \quad (35)$$

uz  $|\vec{q}_n(t)|^2 \rightarrow 4\omega_{n,n-k}^4 |c_{n,n-k}|^2$ .

Ako je frekvencija upadne svjetlosti  $\omega \gg \omega_k$ , može se zanemariti vezanje i apsorpcija u (32), pa će zbroj oscilatorskih jakosti biti konstantan i jednak broju aktivnih elektrona  $Z$  u atomu (Thomsonovo raspršenje) prema relaciji

$$\begin{aligned} \sum_{E_m > E_n} f_{nm}^a - \sum_{E_s < E_n} f_{ns}^e &= Z = \\ &= \frac{8\pi^2 m}{e^2 h} \left[ \sum_{E_m > E_n} v_{mn} |P_{mn}|^2 - \sum_{E_s < E_n} v_{ns} |P_{ns}|^2 \right] = \\ &= -\frac{8\pi^2 m}{e^2 h} \sum_{s=0}^{\infty} v_{ns} |P_{ns}|^2. \end{aligned} \quad (36)$$

U zbroju se mora uključiti i stanje kontinuma. To je eksperimentalno provjereni Thomas-Kuhnov zakon zbrojeva oscilatorskih jakosti (1925) koji vrijedi općenito i povezuje amplitude i frekvencije zračenja, tj. intenzitete i frekvencije spektralnih linija atoma u jednu cjelinu (tabl. 2). Formula (33b) potječe od R. Ladenburga (1921), a njenu punu važnost za atomske procese spoznali su Kramers, Van Vleck, M. Born i W. Heisenberg (1924).

Kvantizacija u Thomas-Kuhnov zakon zbrojeva ulazi preko Planckove raspodjele.

Problem disperzije svjetlosti može se promatrati i tako da se nađe promjena dipolnog momenta  $\delta q$  oscilatora, primjenjujući jednadžbu oscilatora u vanjskom električnom polju, uz zanemarenje utjecaja magnetskog polja,

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q^2 + eqE_0 \cos \omega' t, \quad (37)$$

gdje je  $E_0$  amplituda, a  $\omega'$  kružna frekvencija vanjskog električnog polja.

Uvodeći nove kanonske varijable  $q = (2Pm\omega)^{\frac{1}{2}} \sin Q$  i  $p = (2m\omega P)^{\frac{1}{2}} \cos Q$  sa  $Q = \omega t + \beta$  i  $P = J/(2\pi) = nh/(2\pi)$ , može se jednadžba slobodnog harmoničkog oscilatora izraziti u obliku  $H = \omega P = nhv$  ( $hv/2$  može se zanemariti). Isto se može postići i za harmonički oscilator u električnom polju, u najnižem redu računa smetnje, uvođenjem nove varijable  $Q^*$  i  $P^*$  sa  $H^* \approx \omega P^*$ . Funkcija je izvodnica te infinitezimalne kanonske transformacije  $(Q^* - Q = \lambda \frac{\partial S_1}{\partial P^*}, P^* - P = -\lambda \frac{\partial S_1}{\partial Q})$

$$S_1(Q, P^*, t) = -\frac{1}{2i} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{E_0 P_k}{\omega' + k\omega} \exp[i(kQ + \omega't)] - \frac{E_0 P_k}{\omega' - k\omega} \exp[i(kQ - \omega't)] \right\}, \quad (38)$$

koja omogućuje proračun promjene dipolnog momenta

$$\delta eq = [eq, S_1] = e \frac{\partial q(Q, P)}{\partial Q} \frac{\partial S_1}{\partial P} - e \frac{\partial q(Q, P)}{\partial P} \frac{\partial S_1}{\partial Q} = E_0 \cos \omega' t \frac{4\pi}{h} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k^2 \omega(n) |P_k(n)|^2}{|\omega(n)k|^2 - \omega'^2}, \quad (39)$$

pa i proračun disperzije. Simbol  $[eq, S_1]$  znači Poissonovu zagrdu, a  $P_k(P^*)$  je Fourierova amplituda dipolnog momenta.

U proračunu za  $\delta eq$  pojavljuje se dvostruki zbroj od kojeg je zadržan samo koherentni dio, tako da je nestalo vremenske ovisnosti. Vrlo je karakteristična i pojava derivacije po kvantnom broju  $n$  u konačnom izrazu za  $\delta eq$  koji obilježava stacionarna stanja i preko kojega se provodi kvantizacija.

Prevedena u smislu principa korespondencije derivacija zbroja poprima oblik

$$4\pi \frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial n} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k \omega_{n,n-k} |P_{n,n-k}|^2}{\omega_{n,n-k}^2 - \omega'^2} \Rightarrow 4\pi \frac{1}{h} \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \frac{\omega_{n+k,n} |P_{n+k,n}|^2}{\omega_{n+k,n}^2 - \omega'^2} - \frac{\omega_{n,n-k} |P_{n,n-k}|^2}{\omega_{n,n-k}^2 - \omega'^2} \right\}, \quad (40)$$

a to daje isti izraz kao (36) za oscilatorske jakosti, pa prema tome i za disperziju. Očito je da je član s negativnom apsorcijom ili prisilnom emisijom ( $n \rightarrow n - k$ ) dobiven zamjenom derivacije diferencijom (tj. zamjenom kontinuiranog indeksa diskretnim). Iskustvo Van Vlecka, M. Born, Kramersa i W. Heisenberga u uspješnom razmatranju disperzije otvorilo je put prema strogoj kvantnoj teoriji.

### MATRIČNA I KVANTNA MEHANIKA

Rydberg-Ritzov princip kombinacije (4) daje pravilo zbrajanja frekvencija, a Thomas-Kuhnove zakone zbrojeva (36) povezuje amplitude dipolnog momenta i frekvencije zračenja. Prirodno se zato očekuje da će stroga kvantna mehanika funkcionalno povezivati samo mjerljive veličine. Budući da su to Fourierovi elementi staze u klasičnoj fizici, vrlo je prirodna misao njihova sustavnog prevođenja u kvantnu fiziku.

**Heisenbergov prikaz.** Heisenberg (1925) je prvi uspio u kvantnoj fizici konsekventno primijeniti Bohrov princip korespondencije (28), (29):

$$v_{nm} + v_{mk} = v_{nk}; \quad d_s(n) = \sum_k b_k(n) c_{s-k}(n) \quad (41)$$

$$d_{n,n-s} = \sum_k b_{n,n-k} c_{n,n-(s-k)} \Rightarrow \sum_k b_{n,n-k} c_{n-k,n-s}. \quad (42)$$

Posljednji odlučni korak načinio je Heisenberg imajući u vidu simetriju pri zbrajanju frekvencija i zahtjev da umnožak dviju kvantnomehaničkih veličina bude opet takva veličina. To su, zapravo, kako se ispostavilo, pravila za zbrajanje i množenje matrica. Frekvencije i amplitude predstavljaju matrice, a uvjeti

realnosti Fourierovih elemenata vode na hermitičnost matrica ( $H_{nm} = H_{mn}^*$ ).

Derivacija kvantnog uvjeta (16) po  $n$  (u obliku koji su dali C. Th. R. Wilson i A. Sommerfeld) može se izraziti pomoću kvantnomehaničkih veličina kao i pri razmatranju disperzije

$$\frac{\partial}{\partial n} nh = \frac{\partial}{\partial n} \oint pdq = \frac{\partial}{\partial n} 8\pi^2 m \sum_{k=0}^{\infty} k v_{n,n-k} |a_{n,n-k}|^2, \quad (43)$$

a uz pomoć (40) to daje

$$\frac{h}{8\pi^2 m} = \sum_{k=0}^{\infty} (v_{n-k,n} a_{n,n-k} a_{n-k,n} - v_{n,n+k} a_{n,n+k} a_{n+k,n}) = - \sum_{s=0}^{\infty} v_{ns} |a_{ns}|^2, \quad (44)$$

što se podudara s Thomas-Kuhnovim zakonom zbrojeva (36) ( $Z = 1$ ).

Prevođenjem kinematickih i dinamičkih veličina klasične fizike u kvantu, Heisenberg načini da one postaju hermitske matrice i time daje temelje mehanike matrica. Hermitske matrice su prikaz realnih linearnih operatora koji predstavljaju dinamičke varijable.

Za matrične elemente staze može se pisati

$$q_{nm} = a_{nm} \exp(2\pi i v_{nm} t) \text{ sa } q_{nm} = q_{mn}^* \text{ i } a_{nm} = a_{mn}^*. \quad (45)$$

Od klasične staze ostali su samo matrični elementi, analogoni Fourierovih elemenata.

M. Born i P. Jordan (1925) te nezavisno P. A. M. Dirac (1925) primjećuju da se derivacija kvantnog uvjeta (43) odnosno (44) i Poissonova zagrada za koordinatu i impuls može pisati u obliku komutacijskog pravila za konjugirane varijable:

$$qp - pq = i \frac{h}{2\pi} I; \quad qq - qq = 0; \quad pp - pp = 0, \quad (46)$$

gdje je  $I$  jedinična matrica. To je omogućilo da se kvantna mehanika formulira u zatvorenom obliku (M. Born i P. Jordan, 1925; M. Born, W. Heisenberg i P. Jordan, 1926; P. A. M. Dirac 1926).

Matrica ili operator derivira se po parametru tako da se derivira svaki matrični element po parametru. Posebna se pažnja mora obratiti derivaciji funkcije po operatorima koji ne komutiraju. Ako operator  $F(q, p)$  ovisi o  $q$  i  $p$ , uz pomoć komutacijskih pravila (46) nalaze se derivacije

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial F}{\partial q} = Fp - pF \quad \text{i} \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial F}{\partial p} = Fq - qF. \quad (47)$$

Služeći se Hamilton-Jacobijevom kanonskom formulacijom klasične mehanike, dobivaju se nove jednadžbe gibanja

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} p &= -\frac{\partial H}{\partial q} = \frac{2\pi i}{h} (Hp - pH) \\ \text{i} \\ \frac{d}{dt} q &= \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{2\pi i}{h} (HQ - qH), \end{aligned} \quad (48)$$

gdje je  $H$  Hamiltonov operator ukupne energije kvantnomehaničkog sustava, a  $q$  i  $p$  jesu kanonski konjugirani varijable koje zadovoljavaju komutacijsko pravilo (46).

Za bilo koji hermitski operator Heisenbergove jednadžbe gibanja glase

$$\frac{d}{dt} F(q, p, t) = \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h} (HF - FH). \quad (49)$$

Rješenje tog beskonačnog sustava algebarskih jednadžbi za amplitude i frekvencije u prostoru, kojima su bazični vektori obilježeni kvantnim brojevima  $n$  i  $m$ , zamjenjuje jednadžbe klasične mehanike (s kvantizacijom i s principom korespondencije) za opisivanje atomskih i molekularnih procesa. Tako je dobivena stroga kvantna mehanika.

S matematičkog gledišta kvantna mehanika je prikaz asocijativne i nekomutativne algebre u Hilbertovu prostoru.

Iz Heisenbergovih jednadžbi gibanja vidi se da dijagonalni oblik matrice energije ovisi samo o jednom kvantnom broju, i vodi rješenju oblika (45) za koordinatu. Dijagonalni elementi matrice energije jesu energije mogućih stacionarnih stanja, a razlike energije podijeljene Planckovom konstantom jesu frekvencije emitiranih linija. Traženje stacionarnih stanja svodi se, dakle, na pronašljanje takvih sustava u apstraktnom prostoru u kojima bi energija (ili neka druga dinamička varijabla) bila dijagonalna. Dakle, traži se transformacija  $S$  sa svojstvima

$$E = S^{-1} H(q, p) S = H(S^{-1} q S, S^{-1} p S) \quad (50)$$

ili

$$\sum_l (H_{ll} - E_a \delta_{ll}) S_{l,a} = 0. \quad (51)$$

Transformacija mora zadovoljavati uvjet da  $E$  bude dijagonalna matrična s elementima označenim s  $E_a$ . Kroneckerov simbol  $\delta_{ll}$  jednak je 1 ili 0 ako je  $l = l'$  ili  $l \neq l'$ . Matrica transformacije  $S$  mora očuvati oblik Heisenbergovih jednadžbi gibanja, hermitski karakter operatora, komutacijska pravila za konjugirane varijable i svojstvene vrijednosti energije. To su unitarne matrice  $(S^{-1})_{nn} = S_{nn}^*$  u kojima su matrični elementi inverzne matrice jednaki konjugirano kompleksnom matričnom elementu transponirane matrice. Sustav algebarskih jednadžbi (50), (51), rješiv je samo za određene vrijednosti energije  $E_a$  i matrične elemente  $S_{na}$ . Energije  $E_a$  svojstvene su vrijednosti, a stupci matrica transformacije  $S_{na}$  komponente su svojstvenih vektora  $X_a = |a\rangle$  (vektori stanja) hamiltonijana  $H$ .

Jednadžbe (50), (51) mogu se zamijeniti problemom svojstvenih vrijednosti za hamiltonijan  $H$

$$[H(q, p) - E] X = 0; \quad H|a\rangle = E_a |a\rangle \quad \text{sa} \quad S_{na} = X_{na} = \langle n|a\rangle. \quad (52)$$

Od komponenata  $X_{na}$  svojstvenih vektora  $X_a = |a\rangle$  u sustavu hamiltonijana  $H$  može se složiti matrična transformacija  $S_{na} = X_{na}$  koja transformira  $H$  u dijagonalni oblik. Ako se pri tom uzmu svojstveni vektori bilo kojeg hermitskog operatora kao (ortonormirana) bazu, matrična operatora bit će dijagonalna sa svojstvenim vrijednostima kao dijagonalnim elementima.

UKUPNA je energija zatvorenog sustava i u klasičnoj i u kvantnoj mehanici konstanta gibanja. Svaka fizička veličina koja komutira s hamiltonijanom i ne ovisi eksplisitno o vremenu, također je konstanta gibanja. Za fizičke veličine kojima operatori komutiraju može se uvijek naći koordinatni sustav u kome su one istodobno dijagonalne, a svojstveni vektori tada postaju zajednički. Tada su svojstvene vrijednosti i svojstveni vektori obilježeni sa dva ili više kvantnih brojeva. Kvantomehanički problem je prema tome potpuno rješiv ako se nađe potpuni sustav komutirajućih operatora (dinamičkih varijabla) i njihovi simultani svojstveni vektori. Takav prikaz zove se spektralna reprezentacija.

Potrebna je posebna pažnja kad su koordinata ili impuls, uz energiju, dijagonalne matrice. Tada je i svaka funkcija koordinata ili impulsa također dijagonalna matrična. Ako je koordinata dijagonalna matrična s kontinuiranim vrijednostima  $q'$ , može se za matrične elemente i komutacijsko pravilo pisati u obliku (Dirac, 1928)

$$(q)_{qq'} = q' \delta(q' - q'') \\ (p)_{qq'} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d}{dq} \delta(q' - q'') \quad (53)$$

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d}{dq} q' = q' \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d}{dq'} = 1 \frac{\hbar}{2\pi i},$$

gdje je  $\delta(q' - q'')$  Diracova delta funkcija, koja za kontinuirane indekse odgovara jediničnoj matrići 1.

**Schrödingerov prikaz.** U koordinatnom ili Schrödingerovu prikazu  $q$  postaje obična funkcija, a  $p$  derivacija po  $q$ , pa se dobiva za (51) diferencijalna jednadžba

$$[H\left(q, \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d}{dq}\right) - E_a] S_a(q) = 0 \quad \text{ili} \quad (H - E)\psi(q) = 0, \quad (54)$$

koja je matematički ekvivalentna beskonačnom sustavu algebarskih jednadžbi (50) ili (51) za  $l = l' = q$  i predstavlja samo

drugi prikaz istog sadržaja. Stupci matrice transformacije za određenu svojstvenu vrijednost energije  $E_a$  predstavljaju svojstveni vektor ili valnu funkciju  $\psi_a(q)$ .

U Schrödingerovu prikazu energija i koordinata istodobno su dijagonalne matrice, pa su konstante gibanja. Vremenska ovisnost stacionarnog stanja mora biti u valnoj funkciji, pa transformacija koja povezuje dva prikaza ovisi o vremenu i njeni stupci moraju zadovoljavati vremenski ovisnu Schrödingerovu diferencijalnu jednadžbu:

$$S_a(q, t) = S_a(q) \exp\left(-\frac{iE_a}{\hbar}t\right); \quad \left(H - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right) \Psi(q, t) = 0. \quad (55)$$

Sve se fizičke veličine mogu prevesti iz jednog prikaza u drugi. Koordinata se, npr., iz Schrödingerova u Heisenbergov prikaz transformira ovako

$$q_{ll} = S^{-1} q_s S; \quad q_{nm}(t) = \int \Psi_n^*(q', t) q' \delta(q' - q'') \Psi_m(q'', t) dq' dq'' = \\ = \exp\left(i \frac{E_n - E_m}{\hbar} t\right) \int \psi_n^*(q) q \psi_m(q) dq, \quad (56)$$

što se podudara sa (45).  $\psi_n^*(q)$  jesu, naime, reci od  $S^{-1}$ .

Prednost Schrödingerova prikaza očituje se, osim u računima, i pri interpretaciji valne funkcije, jer je jedan indeks iz apstraktног prostora zamijenjen koordinatom, što je svakako zornije.

Trivijalno je poopćiti razmatranja od jednog na više stupnjeva slobode.

Iz vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe (55) mogu se izvesti veličine (u prostoru i vremenu)

$$\varrho = \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) \quad \text{i} \quad \vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \quad (57)$$

koje imaju karakter gustoće i struje te zadovoljavaju jednadžbu kontinuiteta. Za realne valne funkcije struja iščezava.

U analogiji s elektromagnetskim valovima mogu se naći izrazi koji imaju karakter gustoće i struje, energije i impulsa.

**Valna funkcija.** Opće stanje (valni paket) svake fizičke pojave može se prikazati pomoću valne funkcije ili vektora stanja u Hilbertovu prostoru. Pomoću ortonormirane baze  $\psi_s(\vec{r}, t)$ , za valni paket može se pisati

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_s C_s \psi_s(\vec{r}, t) = \sum_s b_s(t) \psi_s(\vec{r}); \quad \int \psi_s^* \psi_r d\tau = \delta_{sr}; \quad (58)$$

$$C_s = \int \psi_s^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) d\tau; \quad \int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = \sum_r |C_r|^2 = 1.$$

Opće je stanje u potpunosti određeno komponentama valne funkcije  $C_s$  ili  $b_s(t)$ , gdje je  $s$  skup kvantnih brojeva koji služe za potpuno određivanje stanja.

Srednje vrijednosti (mjerljive veličine) pojedinih operatora i gustoća bit će izražene pomoću matričnih elemenata operatora i komponenata valne funkcije:

$$\langle H \rangle = \bar{H} = \int \Psi^* H \Psi d\tau = \sum_{r,s} C_r^* H_{rs} C_s = \sum_s C_s^* C_s E_s; \quad (59)$$

$$|\Psi(r, t)|^2 = \sum_r |C_r|^2 |\psi_r|^2 + \sum_{r \neq s} C_s^* C_r \psi_s^* \psi_r$$

Ako su bazične funkcije svojstvene funkcije operatora  $H$ , matrična operatora je dijagonalna sa svojstvenim vrijednostima  $E_s$  kao dijagonalnim elementima. Srednja vrijednost operatora koji se mjeri tada je zbroj svojstvenih vrijednosti  $E_s$  s težinskom funkcijom  $|C_s|^2$  (relativnim vjerojatnostima). Nedijagonalni elementi su iščezli, pa su mjerljive veličine realne. U pojedinačnim eksperimentima izmjerit će se samo određena vrijednost energije  $E_s$ , a ponavljanje će dati i druge linije i njihove relativne intenzitete. Gustoća uz kvadratične sadrži i interferentne članove, pa će se amplitude različitih svojstvenih stanja mijesati.

Promjene stanja i prijelazi između pojedinih stanja atomskih sustava događat će se pri međusobnim srazovima ili pri uzajamnom djelovanju s vanjskim elektromagnetskim poljem. Ako se polje opiše skalarnim i vektorskim potencijalom  $V$  i  $\vec{A}$ , vezana ili slobodna čestica promijenit će impuls i energiju, pa

je  $\vec{p} \rightarrow -i\hbar\nabla - \frac{e}{c}\vec{A}$  i  $E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - eV$ , što je u skladu s baždarnom invarijantnošću,  $e$  je naboј čestice.

Valna jednadžba za jednu nabijenu česticu u elektromagnetskom polju poprima oblik

$$\left\{ \frac{1}{2m} \left( \vec{P} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + U - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + eV \right\} \Psi(\vec{r}, t) = 0; \quad (60)$$

$$\Psi \rightarrow \exp \left( i \frac{e}{ch} \Lambda \right) \Psi,$$

gdje je  $\Lambda(\vec{r}, t)$  funkcija izvodnica baždarne transformacije, a  $U$  potencijalna energija atomskog sustava.

Uzajamno djelovanje naboja s elektromagnetskim poljem isto je u klasičnoj i u kvantnoj mehanici, jer se kvantizacijom kanonski konjugiranih varijabla ne mijenja naboј.

Ako se operatori spina čestice napišu u obliku

$$\vec{s} = \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma} \quad (61)$$

s komponentama

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \quad (62)$$

uz  $\vec{s} \times \vec{s} = i\hbar\vec{s}$  koje zadovoljavaju komutacijska pravila kao i operatori impulsa vrtne  $\vec{l}$ , pa i ukupnog impulsa vrtne  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ , valna se jednadžba mora proširiti relacijom

$$U' = -\frac{e}{mc} \vec{s} \cdot \vec{H} + \frac{1}{2m^2 c^2} \vec{s} \cdot \vec{l} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr}, \quad (63)$$

u kojoj je prvi član energija magnetskog momenta u vanjskom magnetskom polju  $\vec{H}$ , a drugi energija veze spina i staze. Oni će dati dvolom atoma srebra, Zeemanovo cijepanje i finu strukturu spektralnih linija.  $U$  je potencijalna energija čestice u središnjem elektrostatskom potencijalu.

Stupnjevi slobode spina različiti su od stupnjeva slobode orbitalnog gibanja, pa će njihovi operatori međusobno komutirati.

Valna jednadžba sa spinom, tj. dodatnim članovima (63), postaje sustav od dvije povezane parcijalne diferencijalne jednadžbe, pa će rješenje imati dvije komponente (slično polarizaciji svjetlosti)  $\Psi(\vec{r}, t, \sigma)$  sa  $\sigma = \pm 1$ .

Ako jezgra osim naboja ima i magnetski moment  $\mu_N$ , dodatni je član odgovoran za hiperfini cijepanje spektralnih linija

$$U'' = -\frac{8\pi}{3} \bar{\mu}_e \bar{\mu}_N \delta(\vec{r}) + \frac{1}{r^3} \left[ \bar{\mu}_e \bar{\mu}_N - \frac{3(\vec{r} \cdot \bar{\mu}_e)(\vec{r} \cdot \bar{\mu}_N)}{r^2} - \frac{e}{mc} \vec{L} \cdot \bar{\mu}_N \right]. \quad (64)$$

Prvi član daje doprinos samo s stanjima, a za ostala iščezava.  $L$  je impuls vrtne staze elektrona, a  $\bar{\mu}_e$  magnetski moment spina.

U atomima helija, litija, bora, ... postoje dva ili više elektrona koji se gibaju u potencijalu jezgre i međusobno se odbijaju pa će zasjeniti djelovanje centralnog polja. Elektroni u metalu podsjećaju na plin molekula ili fotona u šupljini crnog tijela. Osnovna karakteristika stanja višeelektronskih sustava proizlazi iz nalaza da se stanja čestice mogu međusobno razlikovati samo pomoću kvantnih brojeva. Bilo koje od dviju čestica (elektrona) ne mogu imati sve kvantne brojeve jednake (uključujući i spin). Za dvije čestice to je ekvivalentno s tvrdnjom da valna funkcija mora biti antisimetrična na zamjenu dviju čestica. Antisimetrična valna funkcija za dvije čestice može se dobiti ako se množi simetrična funkcija spina s antisimetričnom funkcijom koordinata i obratno. Te su funkcije:

$$\Psi_{\mp}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(1) \Psi_b(2) \mp \Psi_a(2) \Psi_b(1)], \quad (65)$$

$$X_{\pm}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [X_r(1) X_s(2) \pm X_r(2) X_s(1)], \quad (66)$$

gdje su  $a$  i  $b$ , te  $r$  i  $s$  kvantni brojevi prostorne i spinske funkcije, dok su 1 i 2 prostorne, odnosno spinske koordinate

čestica. Umjesto da se posebno pišu prostorne, a posebno spinske koordinate i kvantni brojevi, mogu se pisati zajedno, a antisimetrična valna funkcija u obliku determinante (Slaterova determinanta):

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_a(1) & \Psi_b(1) \\ \Psi_a(2) & \Psi_b(2) \end{vmatrix}; \quad (67)$$

$$\int \Psi^*(1, 2) \Psi(1, 2) d\tau_1 d\tau_2 = 1.$$

Budući da su singletna i tripletna stanja antisimetrična, odnosno simetrična u spinskoj funkciji, mora ih se množiti sa simetričnim, odnosno antisimetričnim prostornim funkcijama, pa se za helij i slične atome dobivaju dvije familije stanja (parahelij, singletna i ortohelij, tripletna).

Matrični element (dijagonalni) za simetrična i antisimetrična stanja dvočestičnih operatora može se napisati u obliku

$$\begin{aligned} & \int \Psi^*(1, 2) V(1, 2) \Psi(1, 2) d\tau_1 d\tau_2 = \\ & = \int \int |\Psi_a(1)|^2 V(1, 2) |\Psi_b(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \pm \\ & \pm \int \int \Psi_a^*(1) \Psi_b(1) V(1, 2) \Psi_b^*(2) \Psi_a(2) d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned} \quad (68)$$

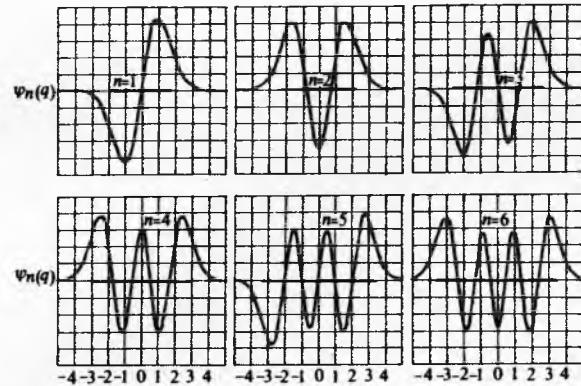
Posljedica antisimetrisirane valne funkcije jesu dodatni (mijenjanji) članovi u izrazu za energiju međudjelovanja koji smanjuju energiju tripletnih, a povećavaju energiju singletnih stanja. Ne samo u heliju nego i u manganu i drugim sličnim elementima pojavljuju se singletni i tripletni termi između kojih nema prijelaza, odnosno taj je prijelaz slab, jer bi se istodobno moraо promjeniti spin i karakter simetrije orbitalne valne funkcije. Uzajamno djelovanje kvantnomehaničke je prirode (posljedica je interferentnih članova) i nazvano je uzajamnim djelovanjem zamjene. Čestica 1 i čestica 2, naime, dijelom su u stanju  $a$ , a dijelom u stanju  $b$  (Heisenberg, 1927).

Prema iskustvu, čini se da su simetrična i antisimetrična stanja u sustavima mnogo čestica posebno važna i da su povezana s cjelobrojnim, odnosno polucjelobrojnim spinom čestica. Kako karakter pojedinačnih stanja određuje statističko stanje mnoštva, dolazi se do veze spina i statistike. Bozoni su čestice s cjelobrojnim spinom, a fermioni su čestice s polucjelobrojnim spinom. Oni se ravnaju prema Bose-Einsteinovoj, (1924), odnosno Fermi-Diracovoj statistici (1926). Spektroskopska i statistička istraživanja dovode do istog rezultata.

Schrödingerova jednadžba za jednu ili više čestica s uzajamnim djelovanjem ili u vanjskim poljima ne može se egzaktno riješiti, pa se mora pribjeći aproksimativnim metodama sličnim onima koje se primjenjuju kad se razmatraju disperzije (38).

### VALNA MEHANIKA

Polazeći od Heisenbergovih jednadžbi gibanja za jednu česticu i transformirajući ih u oblik u kojem su energija i koordinata dijagonalne matrice, dobiva se Schrödingerova diferencijalna jednadžba. Kako je to valna jednadžba, dobiva se valna jednadžba za jednu česticu, a za proračun kvantnih pojava. U analogiji s titranjem žica, dvodimenzionalnih ili trodimenzio-



Sl. 19. Valna funkcija linearog harmoničkog oscilatora za najniže vrijednosti kvantnog broja  $n$ . Ravnom crtom označena je širina potencijala za energiju  $E_n$ .

nalnih membrana i sl., očekuje se i rješenje valne jednadžbe za valove materije uz određene početne i rubne uvjete kao stojne ili putujuće valove. Valna funkcija osim toga mora biti jednoznačna u čitavom prostoru.

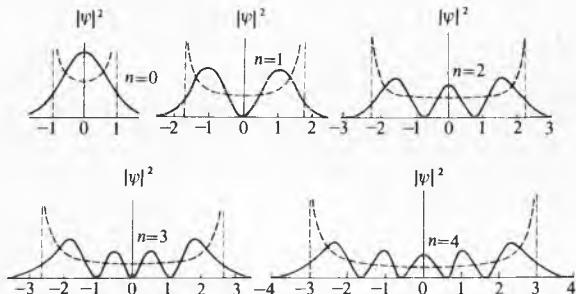
Za linearni harmonički oscilator i vodikov atom s potencijalnom energijom  $\frac{1}{2}m\omega^2q^2$  i  $-e^2/r^2$  svojstvene su vrijednosti i svojstvene funkcije koje su regularne (konačne) u ishodištu i koje iščezavaju na velikim udaljenostima od ishodišta mogu prikazati relacijama

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad n = 0, 1, 2, \dots; \quad E_n = -\frac{2\pi^2 Z^2 me^4}{\hbar^2 n^2} \quad (69)$$

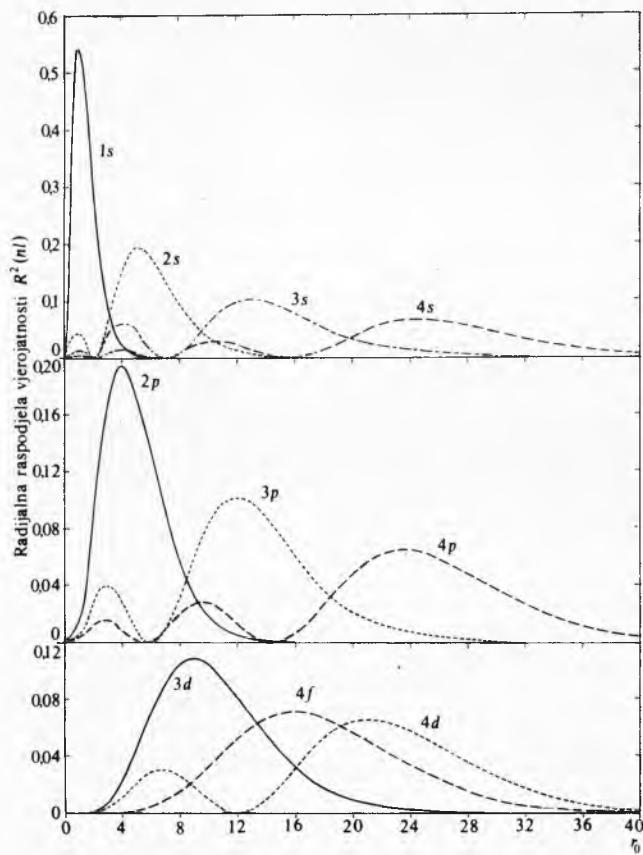
za  $n = n'_r + l + 1$ .

Sva su stanja vodikova atoma ( $Z = 1$ ) s glavnim kvantnim brojem  $n$  degenerirana, a za  $Z \neq 1$  zasjenjenje cijepa stanja s različitim  $l$ .

Ortonormirane svojstvene funkcije harmoničkog oscilatora proporcionalne su Hermiteovim polinomima  $H_n(\xi)$ :



Sl. 20. Raspodjela gustoće vjerojatnosti  $|\psi|^2$  za linearni harmonički oscilator za najniže vrijednosti kvantnog broja  $n$ . Crtkanom krivuljom označena je gustoća vjerojatnosti za klasični oscilator



Sl. 21. Umnožak kvadrata radikalne valne funkcije vodika  $R_{nl}^2$  i  $r^2$  za  $n = 1, 2, 3, 4$  i  $l = 0, 1, 2, 3$  kao funkcije udaljenosti od ishodišta u Bohrovim polumerima

$$\psi_n(q) = (2^n n!)^{-1/2} \left(\frac{2m\omega}{\hbar}\right)^{1/4} \exp(i\varphi_n) \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) H_n(\xi), \quad (70)$$

gdje je  $\xi = \left(\frac{2\pi m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} q$ , a  $\exp(i\varphi_n)$  je neodređena faza  $|\exp\varphi_n|^2 = 1$  (sl. 19 i 20)

$$\psi_{nl}^m(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (71)$$

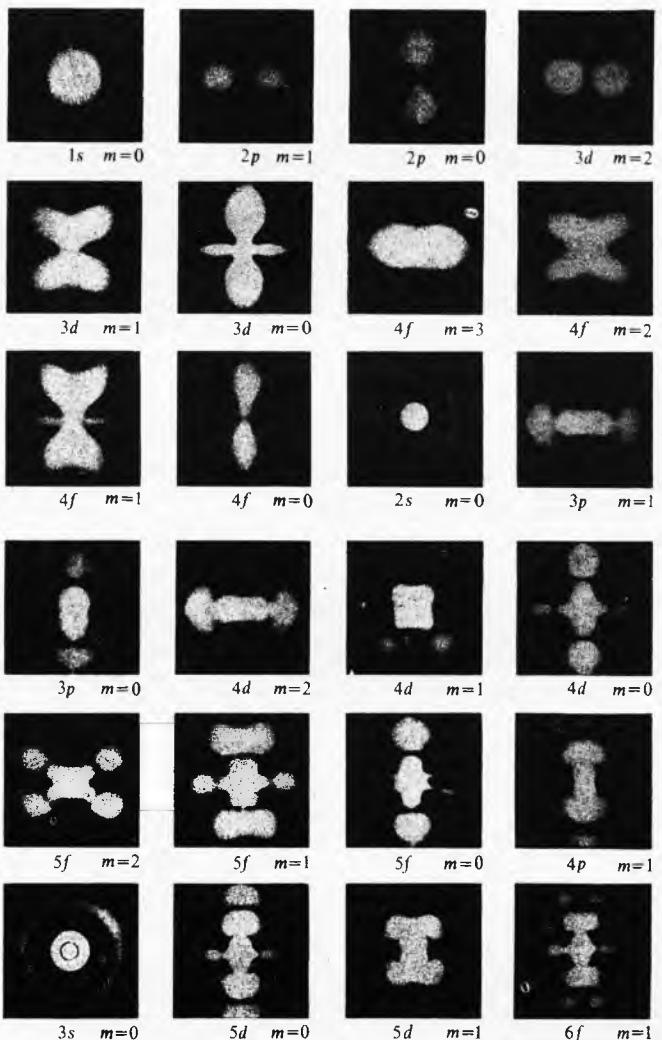
svojstvene su funkcije vodikova atoma u kojima su radikalne funkcije (proporcionalne pridruženim Laguerreovim polinomima  $L_{n+l}^{2l+1}(\varrho)$ ):

$$R_{nl}(r) = -\exp(i\varphi_{nl}) \left\{ \left( \frac{2Z}{nr_0} \right)^3 \frac{n_r!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \exp\left(-\frac{\varrho}{2}\right) \varrho^l L_{n+l}^{2l+1}(\varrho) \quad (72)$$

sa  $\varrho = \frac{2Z}{nr_0} r$ . U (71)  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  ovise samo o kutovima  $\vartheta$  i  $\varphi$  i svojstvene su funkcije kvadrata i komponente  $z$  impulsa vrtnje, a u (72)  $n_r$  je broj čvorista radikalne valne funkcije. Rješenja su stojni valovi koji titraju frekvencijama  $E_n/\hbar = v_n$ ;  $r_0$  je polumjer vodikova atoma (24) (sl. 21 i 22). Da je projekcija angулarnog momenta na os kvantizacije cijeli broj slijedi iz jednoznačnosti valne funkcije.

Primjenom valne funkcije harmoničkog oscilatora mogu se naći matrični elementi koordinate u Heisenbergovu prikazu

$$\int \psi_n^*(q, t) \psi_{n+1}(q, t) dq = q_{n, n+1} =$$



Sl. 22. Raspodjela gustoće naboja za nekoliko najnižih stanja vodika

$$= \left[ \frac{h(n+1)}{4\pi m \omega} \right]^{1/2} \exp[-i(\varphi_n - \varphi_{n+1})] \exp(i\omega_{n,n+1} t). \quad (73)$$

Za slaba homogena vanjska magnetska polja (u kojima je cijepanje linija Zeemanovim efektom manje nego zbog vezanja spina i staze) može se poslužiti prikazom u kojem su iznos angularnog momenta  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$  i njegova  $z$ -komponenta  $\langle j_z \rangle = \mu$  dijagonalni, pa se u najnižoj aproksimaciji za cijepanje terma iz (63) dobiva (prvi član)

$$\Delta E = -\frac{e\hbar H}{2mc} \mu \left[ 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right], \quad (74)$$

gdje je  $H$  vanjsko polje s potencijalom  $A_x = -Hy/2$ ,  $A_y = Hx/2$  i  $A_z = 0$ . Formula vrijedi za atom s parnim i neparnim brojem elektrona uz uvjet da se  $j$ ,  $l$  i  $s$  odnose na sve elektrone u atomu (sl. 4 i 5).

Za korekciju stanja vodikova i sličnih atoma koja je potrebna zbog vezanja spina sa stazom (63) upotrebljava se aproksimacija (do reda  $\alpha^4$ ) Diracove relativističke formule

$$E_{nk} = -\frac{mc^2}{2} \left[ \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} + \frac{\alpha^4 Z^4}{n^4} \left( \frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) \right], \quad (75)$$

u kojoj je  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $k = \left| j(j+1) + \frac{1}{4} \right|^{1/2}$ ,  $n = n_r + k$ , a

$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$  (konstanta fine strukture). Tu je formulu izveo A. Sommerfeld (1920) uzimajući u obzir promjenu mase elektrona s brzinom. Vidi se da su energije vodikovih terma malene s obzirom na masu elektrona u mirovanju. Potrebna su dakle, za razliku od (69), dva kvantna broja za definiranje stanja, pa će prvo bitno degenerirani termi  $s p$ ,  $s p d$ , ..., sa  $n = 2, 3, \dots$ , postati  $s_{1/2} p_{1/2}$  sa  $k = 1$  i  $j = 1/2$ , pa  $p_{3/2}$  sa  $k = 2$  i  $j = 3/2$  itd. Degenerirani ostaju termi s istim ukupnim angularnim momenptom  $j$  (oni se cijepaju tek djelovanjem vanjskih električnih polja ili fluktuacija vakuuma). Kad je  $Z \neq 1$ , mora se uzeti u obzir zasjenjivanje (sl. 2, 5 i 35).

Za slobodnu česticu kao rješenje valne jednadžbe za određenu energiju (frekvenciju) i impuls (valnu duljinu) dobivaju se ravni (ili kuglasti) valovi

$$\Psi(\vec{r}, t) = A \exp \left[ -\frac{2\pi i}{\hbar} (Et - \vec{p}\vec{r}) \right] \quad (76)$$

uz  $\varrho = |A|^2$  i  $\vec{j} = |A|^2 \vec{v}$ . Moguće staze čestica ortogonalne su trajektorije na valnu frontu.

Razlika između fotona i drugih čestica jest u masi mirovanja, naboju i polarizaciji. Da se izjednači kvantomehaničko razmatranje svih čestica, mora se i masi mirovanja  $m_0$  pridjeliti frekvencija  $v_0$ . Slijedeći Einsteina, L. de Broglie (1924) je proširio dvojnost ponašanja svjetlosti na čitavu materiju, pa je postavio relacije

$$E' = h\nu'; \quad p = \frac{\hbar}{\lambda}; \quad m_0 c^2 = h\nu_0$$

$$(h\nu' - h\nu_0) = h\nu \approx \frac{h^2}{\lambda^2} \frac{1}{2m_0} \quad (77)$$

za  $v_0 \gg v$ . Za relativističku česticu mora se, dakle, računati s ukupnom frekvencijom  $v'$  u koju je uključena frekvencija mirovanja  $v_0$ , dok se za nerelativističku česticu može računati s kinetičkom energijom  $E_{kin} = p^2/(2m_0)$ .

Primjenjujući osnovnu de Broglieovu misao u analogiji s Hamilton-Jacobijevom diferencijalnom jednadžbom klasične mehanike, Schrödinger je tražio valnu jednadžbu koja bi zadovoljila relativistički odnos frekvencije i valne duljine za česticu s masom. To nužno vodi na vremensku derivaciju drugog reda koja ne daje korektne energije stacionarnih stanja vodika. Zadržavajući se na nerelativističkoj aproksimaciji, Schrödinger je izveo (1926) valnu jednadžbu (54). Uskoro zatim pokazao je matematičku ekvivalentnost objiju formulacija kvantne i valne mehanike. Stojni valovi su rješenja valne jednadžbe za vezana

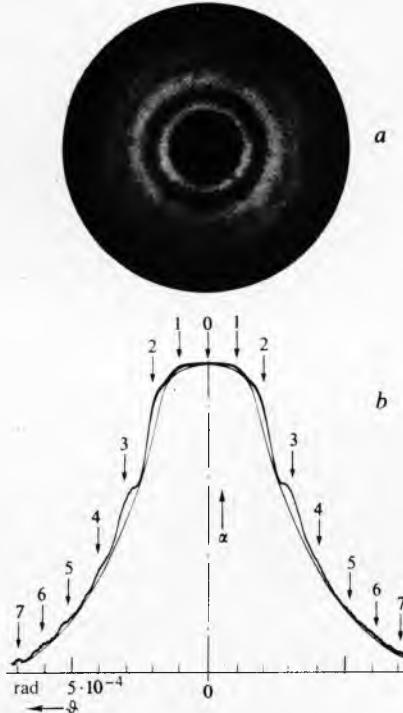
stanja, pa se oni razlikuju od de Broglieovih prvobitnih putujućih valova.

Čestica kinetičke energije ( $E - V$ ) s masom  $m$  i impulsom  $p$  ponašat će se kao foton valne duljine  $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\hbar} [2m(E - V)]^{1/2}$ , pa se očekuju ogibne i interferentne pojave kao i za fotone (s nepolariziranim izvorima). Veze između indeksa loma i kinetičke energije, te između grupne i fazne brzine svjetlosnih valova i valova materije prikazuju relacije:

$$n^2(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} = k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V);$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp}; \quad v_p = \frac{\omega(k)}{k} = \frac{E}{p}. \quad (78)$$

C. J. Davisson i L. H. Germer (1921—1927) uspjeli su pokazati da snopovi elektrona približno iste valne duljine kao rendgenske zrake pokazuju pri refleksiji na kristalima nikla istu karakterističnu kutnu raspodjelu. G. P. Thomson i S. Kikuchi (1928) ostvarili su ogibne slike za elektrone na tankim metalnim listićima kositra i monokristalima srebra, te pokazali da one imaju istu strukturu kao pripadne rendgenske zrake. Osim za snopove elektrona, uspjelo je pokazati valni karakter snopova protiona, neutrona, te pozitivnih iona litija (sl. 23) i nekih molekula. To nedvojbeno potvrđuje valni karakter materije i osnovne de Broglieove pretpostavke. Treba spomenuti da se pri razmatranju čestica s nabojem i većom masom moraju uzeti u obzir površinski efekti i debljina aktivnog sloja (sl. 29).



Sl. 23. Raspršenje pozitivnih litijevih iona energije 30 keV na plinu  $CCl_4$ . a) ogibna slika, b) fotometrijska krivulja (strelice prikazuju položaje maksimuma koji se dobivaju kao srednje vrijednosti mjerjenja)

Analogija valova materije sa svjetlosnim valovima tako je dalekosežna da se ne očekuje da valna jednadžba opisuje klasične valove s kontinuiranom raspodjelom gustoće naboja, energije i sl. u prostoru i vremenu, nego moguća stanja jedne čestice. Da se to pokaže, moraju se mjeriti ogibne i interferentne pojave sa snopovima tako slabog intenziteta da se mogu registrirati pojedinačne čestice na zastoru za detekciju. Uz iste početne uvjete pojedine čestice padaju nepredvidljivo po zastoru, a njihov zbroj daje ogibnu i interferentnu sliku. Apsolutni kvadrat valne funkcije  $|\Psi(r, t)|^2$  na zastoru za detekciju mora

se protumačiti kao gustoča vjerojatnosti (M. Born, 1926). Interferentna i ogibna slika posljedica su mijesanih (interferentnih) članova u absolutnom kvadratu valne funkcije kao i kod fotona.

### Relacije neodređenosti i interpretacija kvantne mehanike

Schrödingerova diferencijalna jednadžba (55) linearna je diferencijalna jednadžba (paraboličkog ili difuzijskog tipa), pa se može poslužiti superpozicijom ravnih valova da se izgradi valni paket širine  $\Delta q$  oko srednje vrijednosti koordinate  $\bar{q}$ . Takav valni paket, jer je grupa valova amplituda ravnog vala srednjeg impulsa  $p$ , ograničen je na područje  $\Delta q$ . U eksperimentu oblike valnih paketa u prostoru i vremenu određuju otvori, kolimatori, monokromatori i sjeckalice (chopper), tj. međudjelovanje čestica i mernih uređaja. Ako je u trenutku  $t = 0$  na bilo koji način pripremljeno stanje s amplitudom oblika Gaussova valnog paketa, čestica je lokalizirana u intervalu  $\Delta q$  oko  $\bar{q}$ . Ono se može karakterizirati relacijama

$$\begin{aligned} \Psi(q, 0) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(k, 0) \exp(-ikq) dk = \\ &= (2\pi)^{-1/4} \Delta q^{-1/2} \exp\left[\frac{-(q - \bar{q})^2}{4\Delta q^2} + \frac{i\bar{p}q}{\hbar}\right] \quad (79) \\ \int |\Psi(q, 0)|^2 dq &= 1 \\ \bar{q} &= \int \Psi^*(q, 0) \Psi(q, 0) q dq; \quad \Delta q^2 = \overline{(q - \bar{q})^2}. \end{aligned}$$

Stanje

$$\Psi(k, 0) = \frac{\sqrt{2\Delta q}}{(2\pi)^{1/4}} \exp[-\Delta q^2(\bar{k} - k)^2] \exp[i(\bar{k} - k)\bar{q}] \quad (80)$$

predstavlja valni paket u impulsnom ( $k$ ) prostoru.

Za lokalizaciju čestice u područje  $\Delta q$  oko  $\bar{q}$  moraju se upotrijebiti valovi iz područja  $\Delta k \geq \frac{1}{2\Delta q}$  oko  $\bar{k}$ . Da se što toč-

nije lokalizira čestica u području  $\Delta q$ , mora se upotrijebiti što veće područje valova  $\Delta k$ . Vrijedi, naravno, i obrat, pa su veličine  $\Delta q$  i  $\Delta k$  spregnute (kao i za sve modulacije). Kako je  $\Delta p = \hbar\Delta k$ , to je  $\Delta q\Delta p \geq \hbar/2$ . Neposredna je posljedica nekomutativnosti konjugiranih varijabli povezanost njihovih fluktuacija s Planckovom konstantom; to su Heisenbergove relacije neodređenosti (1927), ugrađene u matematički formalizam kvantne mehanike. Znak jednakosti odnosi se na minimalnu pogrešku mjerjenja, u smislu najmanjih kvadrata razlika, a to vrijedi za Gaussov valni paket oblika prema relaciji (79). Što je u pojedinačnom mjerjenju vrijednost jedne od kanonski konjugiranih varijabli točnije određena, druga varijabla, kojoj je vrijednost bila poznata prije mjerjenja, pretprjet će u postupku mjerjenja to veće promjene u skladu s relacijama neodređenosti koje izmiču mogućnosti predviđanja (kontrole). To je fizički sadržaj relacija neodređenosti, a vidljivo je da one ne ovise o početnim uvjetima.

Ograničenje trajanja vremenski periodičke pojave frekvencije  $\omega_0$  na interval  $\Delta t$  nužno vodi širenju frekvencije  $\Delta\omega$ . Uz najpovoljnije uvjete širina frekvencije i trajanje periodičke pojave povezane su relacijom

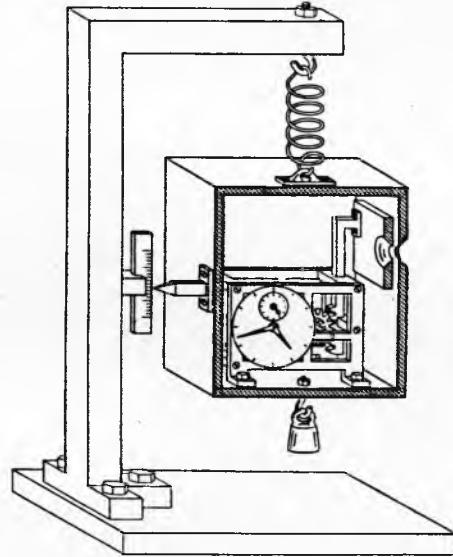
$$\Delta t \Delta\omega = \frac{1}{2}. \quad (81)$$

Budući da je  $\Delta\omega\hbar = \Delta E$ , dobiva se za energiju i vrijeme Heisenbergova relacija neodređenosti

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{1}{2}\hbar. \quad (82)$$

Uz pomoć otvora širine  $\Delta y$  i sjeckalice brzine  $v_y$  može se pripremiti valni paket trajanja  $\Delta t = \Delta y/v_y$ . S lokalizacijom  $\Delta y$  povezana je neodređenost impulsa  $\Delta p_y$ , a sa sjeckalicom brzine  $v_y$  neodređenost energije  $v_y\Delta p_y = \Delta E$ . Pomoću izraza  $\Delta y\Delta p_y \geq \hbar/2$  dobivaju se relacije neodređenosti za energiju i vrijeme. Kutija s pukotinom širine  $\Delta y$ , koja se može zatvoriti pokretnim poklopcom (sjeckalicom) u kojoj su čestice ener-

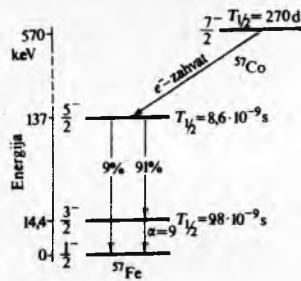
gije  $E$ , može poslužiti kao prototip izvora svjetlosti (sl. 24). Da se što točnije odredi trenutak prolaza (emisije) čestice s energijom  $E$  uz nepromijenjeni otvor  $\Delta y$ , mora se povećati brzina sjeckalice  $v_y$ , a tada se istodobno povećava i neodređenost energije  $\Delta E$ , u skladu s relacijama neodređenosti. Dok je poklopac mirovao, elastično su raspršene samo čestice na zastoru (kristalu) kao cijelini i uz promjenu prvotnog smjera impulsa čestice (ogib, interferencija). Pokretni poklopac simulira reakciju zračenja i omogućuje, osim izmjene impulsa, i izmjenu energije čestice i poklopca, pa raspršuje energiju  $\Delta E$  oko prvo-bitne energije  $E$ . Prvotna se linija širi. Svakoj brzini sjeckalice i širini pukotine odgovara određena lokalizacija čestice u vremenu (srednje trajanje pobuđenog stanja)  $\Delta t = \tau$  i time je određeno rasipanje energije  $\Delta E = \Gamma/2$  (prirodna širina spektralne linije  $\Gamma$ ). Srednja trajanja pobuđenih stanja atoma iznose  $\sim 10^{-8}$  s, pa će pripadne prirodne širine spektralnih linija biti  $\sim 10^{-8}$  eV, što je znatno uže od širina uzrokovanih gibanjem izvora, srazovima atoma i sl., pa ih je vrlo teško izmjeriti. Rezonantno raspršenje (201), (202) i (203) (apsorpcija)  $\gamma$ -zraka, kojima su izvori ugrađeni u kristale na istom materijalu od kojega je izvor, idealan je model za mjerjenje prirodne širine spektralnih linija (R. L. Mössbauer, 1958). Kristal kao cijelina, a ne njegova unutrašnja pobuđenja, prima svu energiju odbroja zbog emisije  $\gamma$ -kvanta, pa se položaji emisijske i apsorpcijske linije poklapaju. Relativno je jednostavno, kad se postavi izvor na rotor, mehanički mijenjati položaj između emisijske i apsorpcijske linije i tako snimiti širinu linije. Dakle, tokom emisije i apsorpcije samo se mijenja impuls kao prilikom raspršenja na pukotinu, a energiju nosi cijeli kristal.



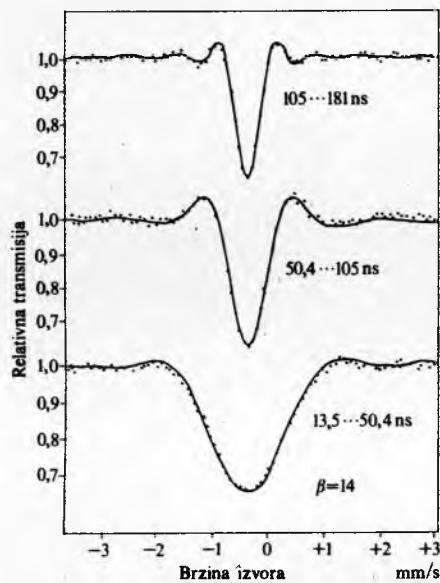
Sl. 24. Povijesni izvor svjetlosti koji je upotrijebljen u diskusijama N. Bohra i A. Einsteina o epistemologiji kvantne mehanike. U kutiji je zračenje u ravnoteži s izvorima i sat pomoću kojeg se otvara i zatvara otvor na kutiji. Kutija je obješena kako bi se pomakla i promjenila hod sata pri emisiji fotona, inače bi se mogla vaganjem kutije prije i poslije emisije fotona odrediti energija fotona po volji točno

Mnogo jezgara ima prikladna stanja za mjerjenje prirodne širine linija. Uhvatom elektrona iz kobalta  $^{57}\text{Co}$  nastaje jezgra željeza  $^{57}\text{Fe}$  (sl. 25) i pojavljuju se dvije  $\gamma$ -zrake s energijama od 123 i 14,4 keV. Izmjerena prirodna širina apsorpcijske linije od 14,4 keV iznosi  $\Gamma = 4,67 \cdot 10^{-9}$  eV, što daje vrijeme trajanja  $\tau = 1,41 \cdot 10^{-7}$  s, a u skladu je s neposrednim mjerjenjima vremena trajanja i relacijama neodređenosti. Pomoću prvog  $\gamma$ -kvanta za obilježavanje trenutka nastanka pobuđenog stanja od 14,4 keV može se s njim u koincidenciji mjeriti širina rezonantnog raspršenja drugog  $\gamma$ -kvanta. Ako je vrijeme koincidencije približno jednak ili dulje od vremena trajanja pobuđenih stanja,  $\tau_1 + \tau_2 = 2\tau$ , dobit će se prirodna širina linije  $2\Gamma$ . Skraćujući vrijeme koincidencije isključit će se stanja koja dulje žive i proširit će se rezonancija. Ako se pak zakašnje-

lim koincidencijama odaberu stanja koja dulje traju, širina će se smanjiti (sl. 26). To su vrlo lijepi primjeri modulacije i potvrda najboljih uvjeta eksperimenata. Eliminirajući sve vanjske izvore širenja linije, ostaje reakcija zračenja kao unutrašnji mehanizam izmijene energije između izvora i zračenja (chopper) na koji ne možemo utjecati. Izborom dijela slobodno emitiranih čestica mijenja se trajanje pojave, a time i širina linije.



Ravni val je stanje s određenom valnom duljinom i frekvencijom, a prostire se po cijelom prostoru i vremenski neprekidno. Stacionarna stanja (stojni valovi) imaju određenu frekvenciju i vrlo dugo traju, te neodređenost položaja i impulsa koji su neovisni o vremenu.



Sl. 26. Oblici transmisione krivulje mjereni pomoću elektronički ostvarene vremenske pukotine (vremenskog filtra) različite širine  $\Delta t$ . Punom je linijom nacrtana teorijska krivulja (za određeni apsorber) s jasno istaknutim glavnim i sekundarnim maksimumima. Širina transmisionih krivulja dvaput je veća od prirodne širine. Prirodna širina za  $\text{Fe}^{57}$  iznosi  $0,1943 \text{ mm/s}$ , a promjena je posljedica vremenskog filtra u debljine apsorbera;  $\beta$  je debljina apsorbera

Kako za slobodne valove materije veza valnog vektora s frekvencijom nije linearna nego kvadratična, pojavljuje se njihova disperzija. Pojedine faze grupe ravnih valova imat će različite brzine, pa će se valni paket širiti i mijenjati svoj prvočitni oblik, što je u skladu sa Schrödingerovom jednadžbom (55) za slobodnu česticu

$$\Psi(q, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(k', 0) \exp\left(i k' q - \frac{i \hbar k'^2}{2m} t\right) dk' = \\ = \frac{1}{(2\pi)^{1/4} \sqrt{\Delta q}} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{i \hbar t}{2m \Delta q^2}\right)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{\left(q - \frac{\bar{p} t}{m}\right)^2}{4 \Delta q^2 \left[1 + \left(\frac{i \hbar t}{2m \Delta q^2}\right)^2\right]}\right\}$$

$$\exp\left(-\frac{i}{\left(1 + \frac{i \hbar t}{2m \Delta q^2}\right)^2} \cdot \left[\left(\frac{\bar{p}}{\hbar} + \frac{\hbar t q}{8m \Delta q^4}\right) q - \frac{\bar{p}^2 t}{2\hbar m}\right]\right). \quad (83)$$

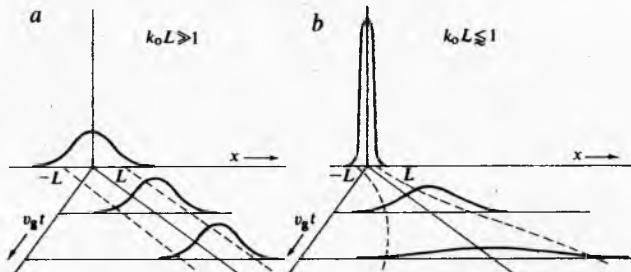
Težište se valnog paketa, koje je u trenutku  $t = 0$  bilo u ishodištu  $q = q_0 = 0$ , giblje u pozitivnom smjeru osi  $q$  brzinom  $v_g = \bar{p}/m$ , valni se paket širi prema relaciji

$$\Delta q_t = \Delta q \left[1 + \left(\frac{\hbar t}{2m \Delta q^2}\right)^2\right]^{1/2} = \left(\Delta q^2 + \frac{\Delta p^2 t^2}{m^2}\right)^{1/2}, \quad (84)$$

a amplituda se smanjuje (sl. 27). Kad je vrijeme  $t$  dulje, širina paketa postaje

$$\Delta q_t \approx \frac{\hbar t}{2m \Delta q} \gg 1. \quad (85)$$

Kad se čestica giba u sporo promjenljivom potencijalu, težište grupe valova podudarati će se s klasičnom trajektorijom, tj. srednje vrijednosti kvantomehaničkih veličina zadovoljavaju klasične jednadžbe gibanja (P. Ehrenfest, 1928).



Sl. 27. Širenje valnog paketa; težište paketa giba se brzinom  $v_g$  i paket se širi. a široki paket, b uski paket.  $L = \sqrt{2(\Delta x)}$ , a  $k_0 = \frac{k}{\hbar}$

Ponašanje dvodimenzionalnog valnog paketa može se izračunati pomoću umnoška  $\Psi(x, t)\Psi(y, t)$  sa, npr., jednakim početnim širinama  $\Delta x = \Delta y$ .  $\Delta y$  može ujedno biti i širina pukotine okomite na smjer gibanja valnog paketa  $x(\bar{p}_y = 0)$ . Ako se postavi zastor za detekciju na udaljenost  $X \gg \Delta y$  od zastora s puktinom, težište će valnog paketa stići do toga zastora nakon vremena  $t = X/\bar{v}_x = X/m/\bar{p}_x$ , pa će se doprinos od  $|\Psi(x, t)|^2$  svesti na numerički faktor. Za dulja vremena dobiva se

$$\frac{\Delta y_t}{\Delta y} = \frac{\lambda X}{4\pi \Delta y^2} \gg 1, \quad (86)$$

a to je Fraunhoferov uvjet za ogib. Raspodjela je gustoće vjerojatnosti glavnog maksimuma (relativnog intenziteta) u smjeru  $y$

$$|\Psi(x, y, t)|^2 = P(X, y, \frac{X}{\bar{v}_x}) = P(y) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\Delta y_t^2} \exp\left(-\frac{y^2}{2\Delta y_t^2}\right). \quad (87)$$

Gustoća vjerojatnosti nije različita od nule samo u težištu valnog paketa, što odgovara trajektoriji klasične čestice, nego je razmazana po području  $\Delta y$ , proporcionalno valnoj duljini. Uz istu valnu duljinu i užu puktinu valni paket (glavni maksimum) brže će se širiti. Za  $\lambda X/(4\pi \Delta y^2) < 1$  postaje  $\Delta y_t \approx \Delta y$ , pa je promjena vrlo spora (sl. 27).

U trenutku formiranja valnog paketa ( $t = 0$ ) postoji minimalni Gaussov paket, pa je

$$\Delta p_y = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{\Delta y} = (\Delta p_y)_0 \quad (88)$$

neodređenost impulsa (kut raspršenja) ostala nepromijenjena. Relacija neodređenosti u trenutku  $t = X/\bar{v}_x$  glasi

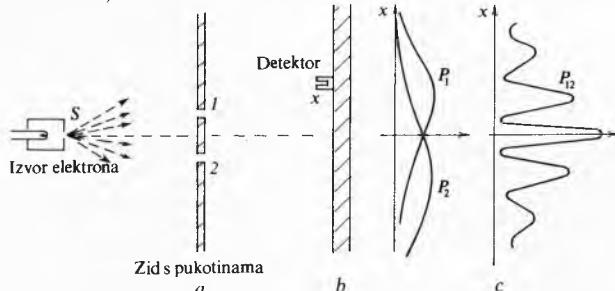
$$(\Delta y)_0 (\Delta p_y)_0 = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{\Delta y} \frac{\hbar X}{2p_x \Delta y} = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{4\pi} \frac{\lambda X}{\Delta y^2} \gg \frac{1}{2} \hbar. \quad (89)$$

Vjerojatnost raspršenja pojedine čestice određena je međudjelovanjem čestica sa zastorom u trenutku  $t = 0$ , a s vremenom se mijenja uz održanje početnih kutova  $\Delta p_y/\bar{p}_x = \tan \theta$  raspršenja (sl. 27).

Da se pokaže kako nastaje interferentna slika, može se na isti način izračunati ogib na dvije pukotine na udaljenosti  $a$ . Na prvom zastoru valni paket se dijeli na dva koherentna paketa s većim amplitudama oko  $y = a/2$  i  $y = -a/2$  širine pukotine  $\Delta y$ . Za  $\Delta x = \Delta y$  i  $\bar{p}_y = 0$  dobiva se

$$\begin{aligned} P(y) &= P_1\left(y + \frac{1}{2}a\right) + P_2\left(y - \frac{1}{2}a\right) + \\ &+ 2\left[P_1\left(y + \frac{1}{2}a\right)P_2\left(y - \frac{1}{2}a\right)\right]^{1/2} \cos \frac{ya}{2\Delta y^2} \frac{\hbar t}{2m\Delta y^2} \approx \\ &\approx 2P(y)\left(1 + \cos \frac{\bar{p}_x}{\hbar} \frac{ay}{X}\right). \end{aligned} \quad (90)$$

Prva su dva člana raspodjele koje bi se dobole izmjenično od jedne i druge pukotine ako je čestica ili grupa valova prošla samo kroz jednu pukotinu (glavni maksimumi). Kako su pukotine znatno uže od međusobnog razmaka ( $\Delta y \ll a$ ), postoji znatno prekrivanje raspodjele od jedne i druge pukotine na zastoru za detekciju, što daje globalnu raspodjelu intenziteta. Interferentni član je tipičan za pojave koje potječu od amplituda s obje pukotine i vodi izmjeničnim maksimumima i minimumima udaljenim za  $X\lambda/a$  kao u optici (Youngov eksperiment), pa on može poslužiti za mjerjenje valne duljine valova materije. Lokalizacijom elektrona na zastoru za detekciju mjeri se jedna točka iz opće raspodjele, što isključuje da se on nađe drugdje (redukcija valnog paketa). Zamjenom  $y/X = \tan\theta$  dobiva se veza s raspršenjem. Ako nema prekrivanja intenziteta, nestaju i interferentni članovi. Stvarna mjerjenja se izvode kao i u optici specijalnim interferometrima, biprismama (sl. 28 i 29).



Sl. 28. Shematski prikaz ogiba elektrona na dvije pukotine.  $P_1$  i  $P_2$  su raspodjele intenziteta kad je otvorena samo po jedna pukotina (1 ili 2). Interferencija  $P_{12}$  pojavljuje se kad su obje pukotine otvorene i kad se intenziteti  $P_1$  i  $P_2$  prekrivaju. Nacrtan je samo glavni maksimum

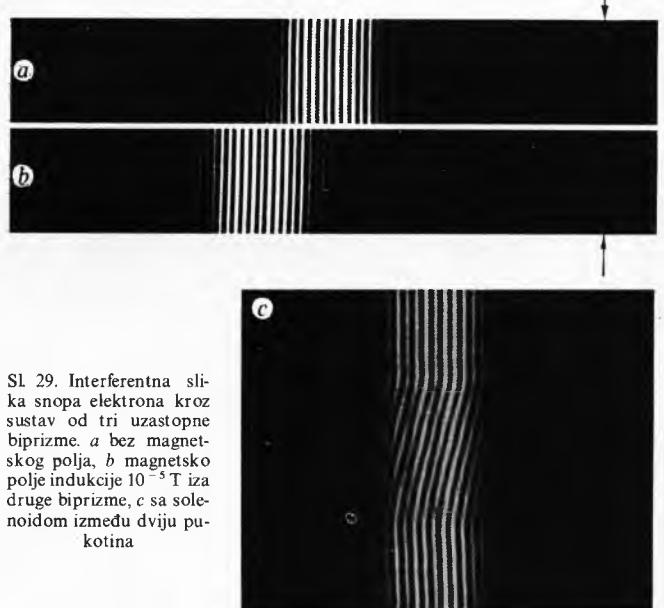
Na isti način može se tretirati i cijepanje atomskog snopa s magnetskim momentom  $\vec{\mu}$  u nehomogenom magnetskom polju s porastom u smjeru osi  $z$ . Prvotni valni paket atoma, npr. srebra, širine  $\Delta z = \Delta y$  i srednjeg impulsa  $\bar{p}_y$  ( $k_z = 0$ ), magnetskog momenta  $\vec{\mu} = \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} = -\mu \vec{\sigma}$  u nehomogenom magnetskom polju imat će energiju međudjelovanja  $H_1$  sa svojstvenim vrijednostima  $E_1 = \pm \mu z \frac{\partial H}{\partial z}$  i inducirani impuls  $\bar{p}_z$  ( $m$  je masa elektrona), pa će vrijediti relacije

$$\begin{aligned} H_1 &= \mu \sigma_z z \frac{\partial H}{\partial z}; \quad H_1 X_{\pm} = \pm \mu z \frac{\partial H}{\partial z} X_{\pm}; \\ \bar{p}_z &= -\mu \sigma_z \frac{\partial}{\partial z} H \Delta t, \end{aligned} \quad (91)$$

gdje su  $X_{\pm}$  svojstvene funkcije spina, a  $\Delta t = l/\bar{v}_x$  vrijeme trajanja prolaza atoma kroz magnetsko polje duljine  $l$  ili trajanje međudjelovanja. Nakon prestanka međudjelovanja pojavljuje se razdvajanje općeg stanja u smjeru i suprotno od smjera porasta magnetskog polja prema valnoj jednadžbi za slobodnu česticu. Za razliku od već razmatranih slučajeva, kad je središte valnog paketa u smjeru osi  $y$  mirovalo i kad se valni paket rasplinjavao, sada se, zahvaljujući početnom impulsu  $\bar{p}_z$ , težište valnih paketa giba brzinom  $\pm \bar{p}_z/M$  u smjeru osi  $z$  okomito

na smjer gibanja čestice, a paket se širi kao u već razmatranim slučajevima.

Prvotno opće stanje razdvojiti će se, dakle, u dva valna paketa bez interferentnih članova. To je rezultat protivan klasičnoj fizici. Elektron ima magnetski moment orijentiran protivno od spina, pa će se atomi srebra s orijentacijom spin-a u smjeru porasta vanjskog polja gibati suprotno od smjera porasta magnetskog polja i obratno. Uz spomenute eksperimentalne uvjete neodređenost impulsa  $\Delta p_z$  atoma srebra i vremenska širina valnog paketa  $\Delta t$ , zbog fokusiranja i monokromatiziranja snopa, mnogo je manja od induciranih impulsa  $\bar{p}_z$  i trajanja prolaza paketa kroz magnetsko polje  $\Delta t$ .



Sl. 29. Interferentna slika snopa elektrona kroz sustav od tri uzastopne biprizme. a bez magnetskog polja, b magnetsko polje indukcije  $10^{-5}$  T između drugih biprizme, c sa solenoidom između dviju pukotina

Može se zamisliti da u prostoru iza zastora s dvije pukotine u ravni  $y, x$  postoji vrpca širine  $L$  s homogenim magnetskim poljem u smjeru osi  $z$ . Magnetsko će polje upadne nabijene čestice otklanjati okomito na smjer polja u smjeru ili protivno od smjera osi  $y$  bez promjene iznosa brzine. Kako je zastor za detekciju daleko s obzirom na širinu vrpce magnetskog polja (Helmholtzovi svici), može se za otklon klasične trajektorije ili težišta valnog paketa napisati relacija

$$y = -\frac{\varepsilon X LB}{\bar{p}_x c} = -\frac{\varepsilon X}{\bar{p}_x ac} \int \int \vec{B} d\vec{f} = -\frac{\varepsilon X}{\bar{p}_x ac} \oint \vec{A} d\vec{s}. \quad (92)$$

Umnožak  $LaB$  tok je magnetskog polja kroz plohu određenu sa zastorom i putanjama od jedne i druge pukotine. Linijski integral se proteže od izvora preko druge pukotine do točke promatrana, pa preko prve pukotine do izvora (u pozitivnom smjeru). Otklon čestica ne ovisi o kutu, pa se očekuje očuvanje unutrašnje strukture interferentne slike i njen pomak okomito na magnetsko polje, što je i eksperimentom potvrđeno (sl. 29 a i b). Do nešto drukčijeg zaključka dolazi se rješenjem Schrödingerove jednadžbe za nabijenu česticu u vremenski konstantnom vektorskom potencijalu  $\vec{A}(\vec{r})$ . Rješenje se s obzirom na slobodnu česticu razlikuje samo za fazni faktor  $\frac{i\varepsilon}{c\hbar} \int \vec{A} d\vec{s}$  u kojem integral treba protegnuti po cijeloj trajektoriji. Razlika faza ovisi osim o predznaku nabroja samo o razlici linijskog integrala, pa će se pojaviti samo u interferentnom članu kao dodatni fazni pomak (sl. 29 c). Zaista, taj pomak je i nađen eksperimentalno (R. G. Chambers, 1960) uz pomoć solenoida načinjenog u obliku fine konusne magnetizirane iglice od željeznog kristala (promjera 1 μm, duljine 0,5 mm i nagiba  $10^{-3}$ ), stavljenog između dviju pukotina (iza biprizme). Budući da je magnetsko polje solenoida izvan solenoida jednak nuli (opada eksponencijalno kao i amplituda valnog paketa elektrona u području solenoida), a vrtlozi

su vektorskog potencijala znatni, taj je nalaz moguće protumačiti ili kao prividno djelovanje magnetskog polja na daljinu ili kao nelokalni efekt vektorskog potencijala. Oba tumačenja ne protive se kvantnomehaničkom računu i svjedoče o globalnom karakteru rješenja.

Iz proračuna proizlazi da su interferencija i ogib posljedice miješanih članova, pa se može postaviti pitanje što će se dogoditi kad se ekran za detekciju položaja u eksperimentu s dvije rupice zamjeni uredajem za mjerjenje smjera čestice. I bez računa je jasno da će interferentne slike nestati ako se od svih mogućih čestica u određenoj točki odaberu samo one koje imaju određeni smjer, i to takav da su prošle kroz jednu ili drugu rupicu i da ne pridonose interferenciji. Može se reći i da je mjerjenje smjera ujedno i mjerjenje impulsa (elastično raspršenje), pa to vodi neodređenosti položaja. Što je točnije određen smjer čestice, to će joj položaj biti neodređeniji i konačno potpuno razrušiti interferentnu sliku.

Matematički izrazi za ogib i interferenciju su isti za klasičnu valnu teoriju (elektromagnetsku ili de Broglieovu) i Schrödingerovu diferencijalnu jednadžbu za jednu česticu, jer su isti rubni uvjeti. Razlika između klasične valne slike i one iz Schrödingerove jednadžbe (za jednu česticu) može se odrediti samo mjerjenjem i tako naći interpretaciju valne funkcije. Klasična valna teorija daje ogibnu sliku u svakom pojedinačnom mjerjenju (od svakog valnog paketa), a kvantna valna teorija nakon mnogo ponovljenih mjerjenja s jednom česticom uz iste početne uvjete.

Što se tiče rezultata računa i mjerjenja, vidi se da se oni podudaraju. Da bi se dobila konačna interpretacija teorije, mora se mjeriti ogibna slika sa snopovima čestica vrlo slabog intenziteta, tako da se može registrirati svaka pojedina čestica. Baš takva su mjerena pokazala da ogibna slika ne nastaje od svake pojedine čestice, nego je to kumulativni efekt mnogih nezavisnih čestica. Prema tome, sadržaj Schrödingerove jednadžbe (za jednu česticu) nije ni onaj klasične valne ni klasične čestične jednadžbe, nego su u njoj i jedna i druga svojstva istodobno. To je situacija koja je potpuno strana zoru stečenom na iskustvima klasične fizike.

U mjerjenju raspršenja klasične čestice impulsa  $p_x$  na pukotini širine  $\Delta y$  pojavljuje se raspršenje impulsa u okomitom smjeru s iznosom  $\Delta p_y = p_x \tan \theta$ . Klasični valni paket (ravni val) valne duljine  $\lambda$  ogiba se na pukotini širine  $\Delta y$  tako da je za male kutove  $\tan \delta \approx \lambda/(4\pi \Delta y)$ . Za  $\theta = \delta$  izlazi  $\Delta p_y/p_x \approx \approx \lambda/(4\pi \Delta y)$ . Za vezu impulsa i valne duljine  $\hbar/\lambda = p$  relacija neodređenosti glasi  $\Delta p_y \Delta y \approx \hbar/2$ . U tom su izvodu, kao i u općenitom, iskorišteni istodobno rezultati klasične mehanike i klasične valne teorije, pa su tako dobivene, u relacijama neodređenosti, granice primjenljivosti klasičnih koncepcija na kvantne pojave. Kut raspršenja klasične čestice određen je zakonom o očuvanju impulsa, a kut raspršenja klasičnog vala omjerom valne duljine i širine pukotine. Kvantna mehanika sadrži i jedno i drugo jer povezuje impuls i valnu duljinu. U tom smislu često se i kaže da je nalazom relacija neodređenosti omogućena zorna interpretacija formalizma kvantne fizike. To što se ne može predvidjeti gdje će pojedina čestica pasti na ekran za detekciju uz iste početne uvjete (određeni impuls) povezano je s nemogućnošću kontrole prijenosa impulsa (od mikropojave) na makroskopski ekran za ogib, u skladu s relacijama neodređenosti i probabilističkom interpretacijom. Zbog toga se često kvantne pojave uspoređuju s klasičnim u kojima su nestabilni početni uvjeti.

Svojstvena stanja karakterizirana su s više kvantnih brojeva, oznaka u apstraktном Hilbertovu prostoru i ovise o tri prostorne koordinate u vremenu (za više od jedne čestice to je višedimenzionalni konfiguracijski prostor). Apsolutni kvadrat svojstvene funkcije daje vjerojatnost da se čestica s određenim kvantnim brojevima (vrijednostima konstanti gibanja) nađe u određenom dijelu prostora. Opće stanje razvijeno po svojstvenim stanjima dat će težine vjerojatnosti s kojima će se pojedina svojstvena stanja pojaviti u eksperimentu (moguće interferentne efekte). Dakle, u pojedinom eksperimentu na kraju se uvijek mjeri jedna točka u raspodjeli svojstvenih stanja. Tumačenje apsolutnog kvadrata valne funkcije kao gustoće vjerojatnosti predložio je M. Born

(1926), uočivši dalekosežnu analogiju između raspršenja svjetlosti (fotona) i snopova elektrona.

Matrične elemente matrice transformacije koja projicira jedne bazične vektore na druge  $\langle \psi_m | \phi_n \rangle = S_{mn}$  može se interpretirati tako da  $|S_{mn}|^2$  predstavlja prijelaznu vjerojatnost da se sustav nađe u svojstvenom stanju  $m$  ako je prije mjerena bio u stanju  $n$ . To vrijedi ako je mjerjenje od  $m$  stvarno izvršeno (svojstveno je stanje pripremljeno).

Razmotrit će se sada odnosi pri dva uzastopna mjerjenja. Snop atoma u osnovnom stanju  $\psi_n$  prolazi kroz dva slična međusobno odvojena polja koja mogu pobuditi atome.  $S_{nm}^{(1)}$  je skup amplituda vjerojatnosti mogućih prijelaza  $n \rightarrow m$  pri prolazu kroz prvo polje, a  $S_{ml}^{(2)}$  je skup amplituda za prijelaz  $m \rightarrow l$  pri prolazu kroz drugo polje. Ako je određeno (izmjereni) stanje  $\psi_m$  atoma nakon prolaza kroz prvo polje (blokirane su ostale mogućnosti), vjerojatnost da se on nađe u stanju  $\psi_l$  nakon prolaza kroz drugo polje iznosi  $|S_{ml}^{(2)}|^2$  i neovisna je o stanju  $\psi_n$ . Ako se između dva polja postavi ista aparatura s pomoću koje su razdvojena međustanja  $\psi_m$ , ali rezultat nije registriran, vjerojatnost prijelaza  $n \rightarrow m \rightarrow l$  iznosi  $\sum_m |S_{nm}^{(1)}|^2 |S_{ml}^{(2)}|^2$ , što je zbroj umnožaka vjerojatnosti za oba pojedinačna prijelaza. Prolaz kroz prvo polje raspršit će početno stanje, a aparatura za mjerjenje uništiti će interferentne članove, tj. fazne relacije između prvog i drugog mjerjenja. Za takva se dva mjerena kaže da su nezavisna i rezultat mjerjenja ne ovisi o redoslijedu mjerjenja. Ako međustanje nije smetano, dobiva se  $|S_{nl}|^2 = |\sum_m S_{nm} S_{ml}|^2$ , pa ostaju očuvane sve fazne relacije. To je koherentni zbroj umnožaka amplituda.

### MJERENJA MIKROPOJAVA

Sve mikroskopske pojave u prostoru i vremenu mjerene se makroskopskim mernim instrumentima (s mnogo atoma ili molekula) koji se nalaze u prirodi ili su konstruirani i baždareni na temelju zakona klasične fizike. Kako su neposredni efekti međudjelovanja mikropojave u klasičnim mernim uređajima maleni, da bi oni reagirali, moraju se efekti pojačati.

U dosadašnjim mjerjenjima, npr. položaja (lokaliziranja) čestice (elektrona) pomoću zastora s pukotinom (isto vrijedi i za mikroskop), od prvotnog ravnog vala određenog impulsa i potpuno neodređenog položaja zastor je izdvojio valni paket širine pukotine  $\Delta y$  i raspršio početni impuls okomito na smjer širenja vala u interval  $\Delta p_y$ . Neodređenost položaja čestice određena je širinom pukotine i ona je s neodređenošću impulsa povezana relacijama neodređenosti. Poslije prolaza čestice kroz pukotinu dobiva se vjerojatnost raspodjele smjera čestice  $|S_{\vec{p}\vec{p}}|^2$  jer nije pobliže određen dio pukotine kroz koji je čestica prošla (sustav je ostao otvoren). Da bi se to ustanovalo, potrebno je novo mjerjenje položaja ili impulsa pukotine, a time se pokreće slijed daljih mjerena kojima je prirodnji kraj uključenje čitavog kozmosa. Time su, doduše, sačuvane kauzalne veze i stroga matematička shema u apstraktnom prostoru, ali se time ujedno napušta jednostavno prostorno-vremensko povezivanje dogadaja. Prostorno-vremensko povezivanje dogadaja moguće je u granicama relacija neodređenosti, što nužno vodi na statističku povezanost u otvorenim sustavima. S tim je usko povezana i neprekidna i diskretna vremenska evolucija slobodnih sustava i onih u međudjelovanju s mernim uređajima. Prvi je od tih procesa povratni kauzalni, a drugi nepovratni statistički proces.

Ponovljena mjerena srednje vrijednosti dinamičke varijable  $M$  u određenom početnom stanju (kvantnom ili klasičnom) rezultirat će općenito skupom vrijednosti (raspodjelom), a određivanje mogućih svojstvenih vrijednosti  $\bar{m}_i$  i pogreške mjerena  $\Delta m_i$  vezano je uz obradu podataka. Samo mjerjenje kvantnih pojava teče kao i u klasičnoj fizici. Razlika je u tome što klasične konjugirane dinamičke varijable komutiraju, pa im pogreške mjerena nisu povezane s Planckovom konstantom, nego su od nje nezavisne. Utjecaj postupka mjerena na objekt mjerena u klasičnoj fizici u principu je određen pa se on može zanemariti ili odračunati. Tako su klasični sustavi zatvoreni. Većina mjerena mikropojava, za razliku od mjerena klasičnih objekata, uništava objekt mjerena pa su nepovratna.

U trenutku  $t = 0$  pripremi se opće stanje  $\Psi(x, 0) = \sum c_r \psi_r(x)$  dinamičke varijable  $M$  (razvija se po svojstvenim stanjima od  $M$ ) kojoj se svojstvene vrijednosti  $M_{mm}$ , ili kraće  $m$ , žele mjeriti i ono se poveže s mernim uređajem koji je u početnom stanju  $f_0 = f(y, 0)$  (klasični valni paket).  $c_r$  su koeficijenti koji se žele odrediti. Koordinate dinamičke varijable i mernog uređaja obilježene su sa  $x$  i  $y$ . Nakon interakcije pojave i mernog uređaja početno stanje združenog sustava prelazi u  $\Psi(x, 0) f_0 \rightarrow \sum c_r f_r \psi_r$ , i dalje se razvija prema slobodnim jednadžbama. Pod utjecajem međudjelovanja pretpostavljeno je da je merni uređaj iz početnog stanja  $f_0$  prešao (skokovito) u jedno od svojih mogućih stanja  $f_r$ , a da pri tom nije promijenio svojstveno stanje  $\psi_r(f_0 \psi_r \rightarrow f_r \psi_r)$ . (Tu se gubi kauzalnost, jer se ne može predvidjeti koje će to stanje biti.) To je moguće samo ako operator međudjelovanja pojave i mernog uređaja ima povezane svojstvene vrijednosti s operatorom  $M$ , što znači da je funkcija od  $M$ ,  $\psi_r$  su prema tome zajedničke svojstvene funkcije operatora interakcije i operatora  $M$  koje pripadaju zajedničkoj svojstvenoj vrijednosti  $r$ . Takvi operatori međusobno komutiraju, pa se mogu istodobno (ili u vrlo bliskim vremenskim razmacima) izmjeriti njihove svojstvene vrijednosti. Mjerenja te vrste zovu se *kompatibilnim*, pa se vidi da je pretpostavljeno da su promjene uzrokovane interakcijom na mernom uređaju upravo takve naravi. Prema tome, iz promjena stanja mernog instrumenta može se jednoznačno zaključiti o stanju pojave u trenutku mjerenja, jer ona odgovaraju stanju mernog uređaja, a pretpostavlja se da se u toku mjerenja nisu promjenila.

Uz spomenute uvjete ni hamiltonijan početnog stanja pojave  $H_p$ , a ni aparature  $H_A$  neće ovisiti eksplisitno o vremenu, pa se opće rješenje združenog sustava može napisati u obliku

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, t) &= \exp[-i(H_p + H_A)t/\hbar] \Psi_1(x, y, t); \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_1(x, y, t) &= H_1 \Psi_1(x, y, t) \quad (93) \end{aligned}$$

$$H_1(M, y) \psi_m(x) = H_1(m, y) \psi_m(x); \quad M \psi_m(x) = m \psi_m(x).$$

Iz valne jednadžbe međudjelovanja mogu se najjednostavnije eliminirati koordinate pojave pomoću  $\psi_m(x)$  (u kojoj su  $H_1$  i  $M$  dijagonalni), pa se dobiva uz

$$\begin{aligned} \Psi_1(x, y, t) &= \sum_m f_m(y, t) \psi_m(x); \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f_m(y, t) &= H_1(m, y) f_m(y, t). \quad (94) \end{aligned}$$

To je tražena diferencijalna jednadžba za valnu funkciju mernog uređaja za pojedine svojstvene vrijednosti  $m$  operatora  $M$ . Ako  $H_1$  ne ovisi o vremenu i derivaciji po  $y$  (sto je obično slučaj), može se rješenje napisati u obliku

$$\begin{aligned} f_m(y, t) &= c_m f(y, 0) \exp[-iH_1(m, y)t/\hbar]; \\ f_n^* f_n &\approx 0 \quad \text{za } m \neq n. \quad (95) \end{aligned}$$

Prvobitni valni paket mernog uređaja, npr. određeni smjer kazaljke, razlaže se nakon uzajamnog djelovanja s pojavom u diskretni niz mogućih smjerova (valnih paketa) koji ovise (numerirani su) o svojstvenim vrijednostima operatora koji se mjeri. Uredaj će biti prikidan za mjerenje diskretnih svojstvenih vrijednosti ako se valni paketi pridruženi različitim svojstvenim vrijednostima ne prekrivaju (uredaj ima dobru rezoluciju). Problem mjerenja, redukcija općeg valnog paketa, svodi se na približnu ortogonalnost valnih funkcija mernog uređaja za različite svojstvene vrijednosti operatora  $M$ .

U primjeru mjerenja spin-a, dioba prvobitnog valnog paketa mernog uređaja na dva dijela posljedica je razlike prenijetog impulsa atoma s različitim orientacijama spin-a na merni uređaj. Do (gotovo) potpunog razlaganja dvaju valnih paketa dolazi jer je impuls prenesen na merni uređaj zbog međudjelovanja (akta mjerenja) znatno veći od rasipanja impulsa uslijed fokusiranja snopa (određivanje početnog položaja kazaljke), pa je  $p_m/\Delta p \gg 1$ . Pojedini valni paketi razdvajat će se brže nego što se šire.

Očito će se i u općenitom slučaju pojaviti izmjena impulsa i energije između pojave i mernog uređaja, pa su uvjeti dobrog razlaganja smjerova i vremena određeni relacijama  $p_m/\Delta p \gg 1$  i  $t/\Delta t \gg 1$ , gdje je  $t$  trajanje međudjelovanja, a  $\Delta t$  vremenska širina početnog paketa.

Dosadašnjim razmatranjem povezane su svojstvene vrijednosti operatora  $M$  s mogućim stanjima (smjerovima kazaljke) mernog uređaja, pa je pokazano da nema interferentnih članova. Da bi se završilo pojedinačno mjerjenje, mora se ustanoviti koji od mogućih smjerova kazaljka zaista i pokazuje. To se može pokušati očitavanjem fiksiranog smjera kazaljke ili postavljanjem stalnog biljega kao svjedočanstva smjera kazaljke. Budući da su korelacije uništene, te merni uređaj djeluje kao klasični, ni očitavanje smjera kazaljke ni postavljanje stalnog biljega se može utjecati na rezultat mjerjenja. No, ipak se mora naglasiti da je merni uređaj klasičan, a uređaj za registraciju rezultata mjerjenja pridodan. Samo tako je moguće završiti (zatvoriti) proces mjerjenja. Merni uređaj i pojava čine cjelinu. To je cijena koja se mora platiti za neproturječnu interpretaciju rezultata mjerjenja u linearnoj teoriji. To su osnovne Bohrove misli i rezultati koji se odnose na epistemiologiju mjerjenja (N. Bohr, 1927–1928).

Predloženi postupak mjerjenja može se formalno poboljšati dosljednim tretiranjem mernog uređaja (uključujući i uređaj za registraciju) kao mnoštva čestica dijelom u stanju labilne ravnoteže. Trajni biljezi očitovati će se kao moguća makroskopska stanja ravnoteže mnoštva, povezana sa svojstvenim vrijednostima pojave koja se mjeri.

Pretpostavlja se da je uzajamno djelovanje pojave i mnoštva, za vrijeme  $T$ , promijeni u mnoštvu samo jedno mikroskopsko stanje  $\varphi_0 \rightarrow \varphi_r (\varphi_0 \psi_r \rightarrow \varphi_r \psi_r)$  i nakon toga prestane djelovati. Ta promjena inicira u mnoštvu lančani proces ergodskog ili stohastičkog karaktera kojim mnoštvo tijekom vremena relaksacije  $\tau$  ( $\tau \gg T$ ) prelazi u stanje ravnoteže povezano s određenom svojstvenom vrijednosti  $r$ . Tijekom evolucije mnoštvo će fluktuirati i u druga stanja, no na kraju će te fluktuacije postati malene, a time izbrisati sjećanje na miješane članove (korelacije), kao i u prijašnjem razmatranju. Objekt mjerjenja u tim je primjerima postupkom mjerjenja uništen.

U pojedinačnom eksperimentu od općeg stanja (pripremljeno)  $\Psi(x, 0)$  operatora  $M$ , mijereći svojstvenu vrijednost  $m$ , izmjerjen je samo dio stanja  $\psi_m$  koji odgovara toj svojstvenoj vrijednosti (npr. jednoj od dvije moguće orientacije spina). Od početnog općenitog stanja pojave ostalo je samo svojstveno stanje  $\psi_m$  (redukcija valnog paketa). Da bi se što točnije izmjerile i ostale moguće svojstvene vrijednosti pojave i njihova relativna frekvencija  $|c_r|^2$ , mora se mjerjenje uz iste početne uvjete mnogo puta ponoviti.

Mjereći komponentu spina elektrona u smjeru ili suprotno od smjera porasta magnetskog polja (npr.  $\sigma_z/2$ ), ne mogu se u istom mjerenu dobiti obavijesti o ostalim komponentama spina ( $\sigma_x/2$  i  $\sigma_y/2$ ), jer aparatura nije za to prikladna. Mjerenja koja se ne mogu izvesti istodobno istom aparatuu zovu se *nekompatibilnim*. Operatori koji su pridruženi takvim dinamičkim varijablama ne komutiraju, pa nemaju ni zajedničkih svojstvenih funkcija.

Neka se za mjerjenje spina upotrijebi osim prve i druge Stern-Gerlachova aparatura koja je u odnosu na prvu zakrenuta za kut  $\alpha$ . Ako je  $\alpha = 0$  (dvije istovrsne aparature), te ako se samo gornji ili donji dio snopa pusti kroz drugu aparatu, oni se neće cijepati. Može se reći da je uz pomoć prvog uređaja proizveden polarizirani snop (svojstveno stanje) koji je nesmetano prošao kroz drugi uređaj. Bitno nova situacija nastaje ako je  $\alpha \neq 0$ . Neka je porast magnetskog polja drugog uređaja u smjeru osi  $x$ . Bez obzira na to da li se propušta gornji ili donji dio prvobitnog snopa (ili se oba ponovno spoje), ponovno će se rascijepiti snop na dva dijela jednakog intenziteta. Rezultat je neovisan o početnom stanju. Iz veze dviju aparatura proizlazi i veza dvaju operatora i svojstvenih funkcija spina u smjeru osi  $z$  i  $x$

$$(\chi_+)_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+)_z + \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_-)_z; \quad (96)$$

$$\begin{aligned} (\chi_+)_z &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+)_x + \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_-)_x = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \\ (\chi_-)_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+)_z - \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_-)_z; \\ (\chi_-)_z &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+)_x - \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_-)_x = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (96)$$

Općenito svojstvene funkcije  $\psi_r$  nekog operatara  $A$  (pripremljenog svojstvenog stanja) mogu se razviti po potpunom ortonormiranom sustavu  $\psi'_k$  svojstvenih funkcija operatora  $B$  koji se namjerava mjeriti. Razvoj se može nastaviti

$$\psi_r = \sum_k S_{rk} \psi'_k = \sum_{ks} S_{rk} S_{ks} \psi''_s = \sum_s S''_{rs} \psi''_s \quad (97)$$

uz

$$\sum_k S_{rk} S_{ks} = S''_{rs} \quad i \quad |\psi_r|^2 = \sum_k |S_{rk}|^2 = \sum_s |S''_{rs}|^2. \quad (98)$$

Poslije prvog mjerena ili pripreme, jer su ostale mogućnosti isključene, ostalo je samo određeno svojstveno stanje  $\psi_r$ . U drugom mjerenu mogu se odrediti relativne vjerojatnosti  $|S_{rk}|^2$  da se nađe svojstvena vrijednost  $k$  (prijelazna vjerojatnost). Mijesani članovi (korelacije) mjerenu su uništeni kao i u pripremi. Kad je spin u početnom stanju  $\psi_r = (\chi_+)_z$ , vjerojatnosti za orijentaciju spina u smjeru osi  $x$  bit će jednake  $|S_{+x}^{z_x}|^2 = |S_{+x}^{z_z}|^2 = 1/2$ . Isti rezultat se dobiva i za drugo početno stanje spina. U trećem mjerenu postoje i interferencični članovi koji mogu bitno utjecati na rezultat. Ako se mjeri spin u smjeru osi  $x$  ili  $z$ , dobiva se  $|S_{+x}^{z_x}|^2 = |S_{+x}^{z_z}|^2 = 1/2$  ili  $|S_{+x}^{z_x}|^2 = 1$ ,  $|S_{+x}^{z_z}|^2 = 0$ , a to je rezultat koji bi se dobio i kad ne bi postojala srednja aparatura. Dakle, srednja aparatura nije utjecala na rezultat mjerena (očuvala je punu koherenciju). Ako se blokira utjecaj jednog ili drugog snopa srednje aparature, rezultat će biti dvodom kao da aparature za pripremu nije ni bilo. Kvantna mehanika u takvim serijama eksperimenata predviđa simetriju bez obzira na redoslijed eksperimenta i na početno stanje.

Ako se i pojava i merni uređaj tretiraju kvantomehanički (J. von Neuman, 1932), očito je da poslije prvog međudjelovanja postupak mjerena nije završen, a nije ni objekt mjerena uništen. Naime, stanje mernog uređaja i objekta nastalo poslije prvog mjerena  $\varphi_0 \psi_r \rightarrow \varphi_r \psi_r$  ili  $\varphi_0 \psi_0 \rightarrow \sum_r c_r \varphi_r \psi_r$  mora se ponovno izmjeriti pomoću novog mernog uređaja. To daje  $\chi_0 \varphi_0 \psi_0 \rightarrow \rightarrow \sum_r c_r \chi_r \varphi_r \psi_r$ . Time je povezano početno stanje pojave sa stanjima dvaju mernih uređaja ili početno stanje pojave i prvog mernog uređaja (kao združenog) sa stanjem drugog mernog uređaja. Započeti niz mjerena nema prirodnog kraja, jer se kvantni merni uređaj nakon mjerena ne nalazi u određenom makroskopskom stanju.

Klasični merni uređaj pri mjerenu spina čuva impuls vrtnje. Ako je početni impuls vrtnje mernog uređaja  $\langle f_0 | L_z | f_0 \rangle$ , konačni će biti  $|c_+|^2 \langle f_+ | L_z | f_+ \rangle$  ili  $|c_-|^2 \langle f_- | L_z | f_- \rangle$ , dakle, upravo onaj koji mu je predao atom nakon završetka mjerena. Neka se upotrijebi istovjetni kvantni merni uređaj za mjerenu orijentaciju spina u smjeru osi  $x$ . Takav kvantni merni uređaj u početnom stanju  $\varphi_0 (\chi_{\pm})_x$  ne čuva impuls vrtnje, jer je nakon mjerena

$$\langle \varphi_0 | L_x | \varphi_0 \rangle \pm \frac{1}{2} \hbar = \frac{1}{4} [\langle (\varphi_+ + \varphi_-) | L_x | (\varphi_+ + \varphi_-) \rangle + \langle (\varphi_+ - \varphi_-) | L_x | (\varphi_+ - \varphi_-) \rangle] \quad (99)$$

impuls vrtnje konačnog stanja neovisan o početnoj orijentaciji spina u smjeru osi  $x$ . U (99)  $\varphi_+ + \varphi_-$  su valne funkcije mernog uređaja u smjeru osi  $x$ . Budući da je u računu iskorišten samo princip superpozicije (za stanja spina) i ortonormalnost stanja spina i mernog uređaja, poteškoće očito potjeći od linearnosti početnih jednadžbi. Mogućnost uključivanja ne-linearnih članova u valnu jednadžbu razmatrao je D. Bohm (1966).

Središnji problem provjeravanja konzistentnosti kvantne mehanike svodi se na otkrivanje eventualnih korelacija u sek-

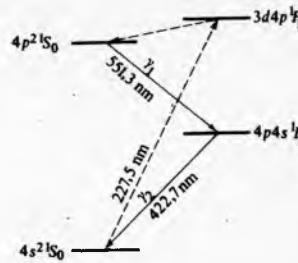
vencijama polarizacijskih (ili sličnih) eksperimenata. To je u stvari niz uzastopnih mjerena nekomutirajućih opservabla. Da bi se otkrio efekt nesimetrije, intervali sukcesivnih mjerena moraju biti takvi da čuvaju korelacije, tj. znatno kraći od vremena relaksacije.

Takva mjerena teško je izvesti s većom preciznosti pa se mijere spinske korelacije gama-zraka pri raspodu pozitronija i  $\pi^0$  mezona ili kaskade elektromagnetskog zračenja atoma (A. Einstein, B. Podolsky, N. Rosen, 1935). Osnovno stanje  $\pi^0$  mezona i pozitronija ima negativnu parnost i spin je jednak nuli. Fotoni će se gibati u suprotnom smjeru i oba će imati suprotno orijentirane projekcije spinova (cirkularna polarizacija), kako to slijedi iz zakona o održanju impulsa i impulsa vrtnje (vektori spinova će fluktuirati oko tih smjerova). Umjesto mjerena cirkularne lakše je mjeriti linearne polarizacije. Kako se stanje svakog cirkularno polariziranog fotona može rastaviti na dva međusobno okomita stanja linearne polarizacije, ravnine linearne polarizacije dvaju fotona zatvarat će međusobni kut od  $\pi/2$ . Ako je prvi foton polariziran u smjeru  $x_1$ , drugi će biti polariziran u smjeru  $y_2$  i obratno. Ravnina koju tvore smjer fotona  $\gamma_1$  i smjer raspršenog fotona  $\gamma'_1$  može se uzeti kao referentna, pa će asimetrija intenziteta raspršenog fotona  $\gamma'_2$  u smjeru i okomito na referentnu ravninu (uz isti kut raspršenja  $\gamma_1, \gamma_2 = 9 = 82^\circ$ ) svjedočiti o kvantomehaničkim korelacijama.

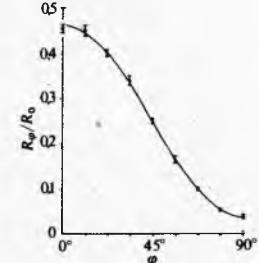
Najpreciznija mjerena spinskih korelacija do sada su izvedena na kaskadi ( $4p^2 1S_0 \rightarrow 4p4s^1 P_1 \rightarrow 4s^2 1S_0$ ) u kalciju, s fotonima duljine 551,3 i 422,7 nm (sl. 30). Ako su smjerovi sukcesivnih fotona približno isti ili suprotni, imat će linearne polarizacije isti smjer. Idealna je kvantomehanička korelacija i ona koja uzima u obzir uspješnost analizatora polarizacije i najpovoljniji kut između dva fotona određena relacijama

$$1 + \cos 2(\varphi_1 - \varphi_2); \quad \frac{R(\varphi)}{R_0} = 0,25 + 0,21 \cos 2(\varphi_1 - \varphi_2), \quad (100)$$

gdje je  $\varphi_1 - \varphi_2$  razlika kutova polarizacijskih ravnina,  $R(\varphi)$  broj koincidencija s oba analizatora polarizacije u pogonu, a  $R_0$  broj koincidencija bez analizatora polarizacije. Na sl. 31 vidi se teorijska krivulja prilagođena eksperimentalnim uvjetima i usporedena s eksperimentalnim rezultatima.



Sl. 30. Shema razina kalcija za mjerenu polarizacijske korelacijske



Sl. 31. Mjerene točke i izračunata kvantomehanička krivulja kao funkcija kuta  $\varphi$  između orijentacija dvaju linearnih polarimetara

Mjerena se polarizacijske korelacijske često prikazuju kao paradoks (EPR), jer se tobože u jednom eksperimentu može odrediti cirkularna i linearna polarizacija dvaju fotona nakon što je isčezla interakcija. Kao što operatori spina elektrona u različitim smjerovima ne komutiraju, tako i operatori linearne i cirkularne polarizacije fotona ne komutiraju, pa nemaju zajedničkih svojstvenih funkcija, a takva mjerena su u kvantnoj mehanici inkompatibilna. Kvantna mehanika se tako javlja kao približno i nepotpuno usrednjene potpunije skrivene podstrukture, pa je treba nadopuniti.

Niti jedan od do sada izvedenih ili zamišljenih eksperimenta nije uspio izbjegći relacije neodređenosti i eliminirati ne-predvidljivu promjenu jedne od konjugiranih varijabli pri mjerenu druge, a niti naći odstupanja od kvantnih korelacija. Utjecaj promatrača (mernog uređaja) pri mjerenu kvantnih pojava nije moguće isključiti, pa promatrač i pojava čine cjelinu. Čovjek se mora zadovoljiti da odabere pojavu, da pri-

premi mjeri u uređaj, da ga stavi u pogon, a da nakon završetka registracije očita rezultat. Time mjerena dobivaju svoju objektivnost i znanstvena istraživanja postaju moguća. Druga je spoznaja da se ne mogu provoditi mjerena i interpretirati rezultati bez određenog teorijskog okvira, te da valna funkcija osim lokalnih sadrži i globalna obilježja kvantomehaničkih sustava.

### MNOŠTVO ČESTICA I KVANTNA TEORIJA POLJA

Stanje  $N$  čestica  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$  (slobodnih ili u uzajamnom djelovanju) može se opisati (pričušno) pomoću linearne kombinacije umnožaka ortonormiranih svojstvenih funkcija za pojedine čestice  $\psi_a(x_i)$ , gdje je  $x_i$  simbol za prostorne (i spinske) koordinate i vremensku ovisnost  $i$ -te čestice. Svaka svojstvena funkcija nosi označku stanja i koordinata čestice. Ako su čestice jednake (oznaka čestice je očito suvišna), fizičalne veličine ovise samo o stanju  $\psi_a$  i broju čestica  $n_a$  u tom stanju. Bosonski i fermionski karakter čestica u mnoštvu povezan je općenito sa simetričnim i antisimetričnim funkcijama mnoštva, s obzirom na istodobnu zamjenu svih koordinata (uključujući i spinske) bilo kojih dviju čestica.

Polazeći od osnovnog poretku funkcije mnoštva kao umnožaka jednočestičnih funkcija, za  $N$  čestica i ukupnu energiju  $E$ , dobiva se simetrična i antisimetrična linearna kombinacija zbrajanjem svih  $N!$  stanja nastalih permutacijom svih čestica:

$$\psi_a(x_1)\psi_b(x_2)\dots\psi_g(x_N) \quad (101)$$

$$S_N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p P; \quad A_N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \pm P. \quad (102)$$

Za simetrične valne funkcije uzimaju se sve permutacije s istom težinom +1, za antisimetrične parne sa +1 a neparne sa -1. Parna je, odnosno neparna permutacija ona kojom se parnim, odnosno neparnim brojem transpozicija (inverzija) dviju čestica dobiva prvobitni poredak. To je simbolički označeno operatorma simetrizacije i antisimetrisacije. Omjer  $1/\sqrt{N!}$  faktor je normiranja, pa je i simetrična i antisimetrična valna funkcija mnoštva od  $N$  čestica normirana na jedinicu. Integrira se preko prostornih, a sumira se preko spinskih koordinata. Fizički rezultati očito ne ovise o prvoibitnom poretku.

Budući da se ukupna energija  $E$  mnoštva čestica ne mijenja zamjenom bilo kojih dviju čestica, hamiltonijan mora biti simetrična funkcija svih koordinata, a operator permutacije konstanta gibanja. Vremenska evolucija, prema tome, ne može promijeniti početnu simetriju stanja i broj čestica.

Ukupna energija simetričnih i antisimetričnih stanja može se napisati kao zbroj svojstvenih energija jednočestičnog hamiltonijana  $H_a$  pomnoženih s brojem čestica u stanju  $n_a$  i zbrojenih po svim stanjima (umjesto česticama). Za fermione pojedino je stanje popunjeno jednom česticom ili prazno pa je  $n_a$  jedan ili nula (Paulijev princip), dok bozoni mogu imati i više čestica u istom stanju, pa se valna funkcija mora ponovno normirati dijonom faktorom  $\sqrt{n_1! n_2! \dots}$ . Jednočestični hamiltonijan predstavlja kinetičku i potencijalnu energiju čestice u vanjskom potencijalu (kutiji) pa su  $E_a$  svojstvene vrijednosti energije hamiltonijana  $H_a$  (kao za slobodne čestice).

Hamiltonijan i ortonormirane funkcije za bozone i fermione mogu se napisati u obliku

$$H = \sum_a n_a H_a$$

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1! n_2! \dots}} S_N(\psi_a, \psi_b, \dots, \psi_g) \quad (103)$$

$$\pm |n_1, n_2, \dots\rangle = A_N(\psi_a, \psi_b, \dots, \psi_g).$$

Za antisimetrično stanje predznak je neodređen jer je, zavojanjem broja čestica u stanju  $n_a$ , redoslijed zaposjednutih stanja ostao neodređen, pa se mora odrediti dogovorom.

Analogija mnoštva bozona i fermiona s mnoštvom harmoničkih oscilatora jest očita.  $E_a = \hbar\omega_a$  jest energija pobuđenja oscilatora frekvencije  $\omega_a$ , a  $n_a$  je broj oscilatorskih kvanata.

Umjesto kanonskih konjugiranih varijabli  $p_a$  i  $q_a$  linearogn harmoničkog oscilatora uvode se nove, vremenski ovisne, kanonski konjugirane varijable kanonskom transformacijom:

$$\eta_a = \frac{1}{\sqrt{2m_a\hbar\omega_a}} (p_a + im_a\omega_a q_a), \quad (104)$$

$$\eta_a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2m_a\hbar\omega_a}} (p_a - im_a\omega_a q_a),$$

uz uvjet da je  $\eta_a \eta_a^\dagger = n_a$ , pa se dobivaju nova komutacijska pravila i hamiltonijan

$$\eta_a^\dagger \eta_b - \eta_b \eta_a^\dagger = \delta_{ab}; \quad \eta_a^\dagger \eta_a = n_a + 1$$

$$\eta_a \eta_b - \eta_b \eta_a = 0; \quad H_a = \hbar\omega_a (\eta_a^\dagger \eta_a - \frac{1}{2}) = \hbar\omega_a (n_a + \frac{1}{2}) \quad (105)$$

$$\eta_a^\dagger \eta_b^\dagger - \eta_b^\dagger \eta_a^\dagger = 0; \quad H = \sum_a H_a.$$

Svakom nezavisnom stanju bozona energije  $E_a$  pridružen je jedan oscilator frekvencije  $\hbar\omega_a = E_a$ , a broju bozona u tom stanju  $n_a$  odgovara broj oscilatorskih kvanata  $n_a$ . Mnoštvo bozona ekvivalentno je mnoštvu oscilatora.

Veličine  $n_a$ ,  $\eta_a$  i  $\eta_a^\dagger$  mogu se protumačiti kao operatori broja, stvaranja i poništenja oscilatorskih kvanata.

Ako se najniže stanje oscilatora (vakuum) označi sa  $|n=0\rangle \equiv |0\rangle$ , tada je  $\eta^\dagger |0\rangle = 0$ , a stanja s jednim i  $n$  oscilatorskim kvanata relacijama

$$|n=1\rangle = \eta |0\rangle; \quad \frac{1}{\sqrt{n!}} \eta^n |0\rangle = |n\rangle; \quad (106)$$

$$\eta |n\rangle = (n+1)^{\frac{1}{2}} |n+1\rangle; \quad \langle 0 | \eta^{*n} \eta^n | 0 \rangle = n!; \quad \langle 0 | 0 \rangle = 1,$$

dobivaju se normirana stanja bozona i oscilatora koja su ekvivalentna

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = (\eta_a \eta_b \dots \eta_g) |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1! n_2! \dots}} (\eta^{n_1} \eta^{n_2} \dots) |0\rangle. \quad (107)$$

Radi se, dakle, o dva različita prikaza ekvivalentnog fizikalnog sadržaja.

Prikazi koji su do sada razmatrani za bozone i oscilatore nisu ničim istaknuti, pa se može poslužiti i koordinatnim prikazom da bi se povezalo mnoštvo bozona i oscilatora s kvantnom teorijom polja. Način na koji su uvedeni vektori stanja bozona i oscilatora pokazuje da se vektori stanja jednog bozona pri prijelazu u novi prikaz transformiraju kao operatori stvaranja  $\eta$ . Isto vrijedi i za operatore  $\eta^\dagger$ . Općenito rješenje (za svaku komponentu) klasične jednadžbe polja u prostoru i vremenu (za jedan bozon, slobodan ili u vanjskom polju) može se razviti po svojstvenim stanjima klasične jednadžbe (analoga s Fourierovim razvojem klasične staze)

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_r a_r(t) \psi_r(\vec{r}); \quad \Psi^\dagger(\vec{r}, t) = \sum_r a_r^\dagger(t) \psi_r^*(\vec{r}); \quad (108)$$

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \sum_r a_r^\dagger a_r = \sum_r n_r.$$

Koefficijenti razvoja  $a_r$  i  $a_r^\dagger$  transformiraju se pri prijelazu na novu bazu isto kao  $\eta_r^\dagger$  i  $\eta_r$ , pa se kvantizacija klasičnog polja (često zvana druga kvantizacija) može provesti zahtijevajući da oni zadovoljavaju ista komutacijska pravila kao operatori  $\eta_r^\dagger$  i  $\eta_r$ . Valna funkcija i njena hermitska adjungirana funkcija time postaju operatori i komponente zadovoljavaju komutacijsko pravilo (za ista vremena)

$$\Psi_\alpha(\vec{r}, t) \Psi_\beta^\dagger(\vec{r}', t) - \Psi_\beta^\dagger(\vec{r}, t) \Psi_\alpha(\vec{r}, t) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{\alpha\beta};$$

$$\Psi_\alpha(\vec{r}, t) \Psi_\beta(\vec{r}', t) - \Psi_\beta(\vec{r}, t) \Psi_\alpha(\vec{r}, t) =$$

$$= \Psi_\alpha^\dagger(\vec{r}, t) \Psi_\beta^\dagger(\vec{r}', t) - \Psi_\beta^\dagger(\vec{r}, t) \Psi_\alpha^\dagger(\vec{r}, t) = 0. \quad (109)$$

i Heisenbergove jednadžbe gibanja u analogiji s kvantnom mehanikom (48):

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_\alpha = H \Psi_\alpha - \Psi_\alpha H; \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_\alpha^\dagger = H \Psi_\alpha^\dagger - \Psi_\alpha^\dagger H;$$

$$H = H(\Psi_\alpha, \Psi_\alpha^\dagger). \quad (110)$$

Sustav bozona ili oscilatora time postaje ekvivalentan kvantnoj teoriji polja (P. A. M. Dirac, 1928).

Schrödingerova jednadžba za mnoštvo bozona u novom prikazu može se napisati u obliku

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |n_1, n_2, \dots, t\rangle = \bar{H} |n_1, n_2, \dots, t\rangle, \quad (111)$$

s hamiltonijanom  $\bar{H}$  u kojem prvi član prikazuje uzajamno djelovanje čestice sa srednjim poljem (uključujući i kinetičku energiju), a drugi predstavlja dvočestičnu interakciju:

$$\begin{aligned} \bar{H} = & \int \Psi^* H \Psi d\tau = \sum_{r,s} a_r^* \langle r| U |s\rangle a_s + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{r,s,t,u} a_r^* a_s^* \langle r,s| V |t,u\rangle_s a_t a_u; \quad V = \sum_{i,j \neq i} V_{ij}. \end{aligned} \quad (112)$$

U (112) i (116) upotrijebljeni su sljedeći simboli za matrične elemente jednočestične i dvočestične interakcije:

$$\begin{aligned} \langle r| U |s\rangle &= \int \psi_r^*(\vec{r}) U(\vec{r}) \psi_s(\vec{r}) d\tau; \\ \langle r,s| V |t,u\rangle_{s,a} &= \iint [\psi_r^*(\vec{r}_1) \psi_s^*(\vec{r}_2) V(\vec{r}_1 \vec{r}_2) \psi_t(\vec{r}_1) \psi_u(\vec{r}_2)] d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned} \quad (113)$$

Sumacija se proteže po svim stanjima. Indeksi  $s$  i  $a$  simboli su za dvočestične simetrične i antisimetrične matrične elemente.

Jednočestični operator za različite vrijednosti indeksa  $r$  i  $s$  predstavlja raspršenje čestice iz stana  $s$  u stanje  $r$ . Ako su indeksi jednaki, matrični element  $\langle r|U|r\rangle = E_r$  znači ukupnu jednočestičnu energiju, pa prvi član (112) glasi  $\sum E_n$ .

Dvočestični operator predstavlja raspršenje čestica iz početnog stanja  $t$  i  $u$  u konačno stanje  $r$  i  $s$ .

Problem nejednoznačnosti može se konzistentno riješiti kad se razmatra mnoštvo fermiona ako se uvede, umjesto navedenog komutacijskog pravila, novo antikomutacijsko pravilo (P. Jordan i E. Wigner, 1928):

$$\begin{aligned} \eta_a^\dagger \eta_b + \eta_b \eta_a^\dagger &= \delta_{ab}; \quad \eta_a^2 = \eta_a^{\dagger 2} = 0 \\ \eta_a \eta_b + \eta_b \eta_a &= 0; \quad \eta_a \eta_a^\dagger = n_a \\ \eta_a^\dagger \eta_b^\dagger + \eta_b^\dagger \eta_a^\dagger &= 0; \quad \eta_a^\dagger \eta_a = 1 - n_a. \end{aligned} \quad (114)$$

Antisimetrisirana funkcija mnoštva fermiona ima oblik

$$A\{\psi_a \psi_b \dots \psi_g\} = \eta_a \eta_b \dots \eta_g |0\rangle. \quad (115)$$

Jednočestični operator je isti kao i za bozone, a dvočestični se razlikuje u redoslijedu indeksa i definiciji matričnog elementa

$$\frac{1}{2} \sum_{r,s,t,u} \eta_r \eta_s \langle r,s| V |t,u\rangle_a \eta_u^\dagger \eta_t^\dagger. \quad (116)$$

Osim direktnih članova, dvočestični matrični elementi sadržavaju i članove izmjene (68). Za  $V = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} V_{ij}$ ,  $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{4}$  u (116).

Mnoštvo fermiona u normalnim stanjima (npr. u osnovnom stanju atoma u metalu) gotovo je degenerirano, pa se može približno uzeti da čestice u parovima sa suprotno orijentiranim impulsima ( $\vec{p}, -\vec{p}$ ), ili impulsima vrtanje ( $j+m, j-m$ ) popunjavaju najniža raspoloživa stanja. Energija jednočestičnog stanja  $\epsilon_j$  degenerirana je  $(2j+1)$  puta. Ako su u osnovnom stanju atoma s parnim brojem elektrona, npr., punе ljske ili podljuske, sva najniža stanja zaposjednuta u parovima nazivaju se poopćeni vakuum (Hartree-Fockov) i olijjezavaju se sa  $|\hat{0}\rangle$  ( $\langle \hat{0}| \hat{0} \rangle = 1$ ). Budući da se radi o fermionima, sva stanja će biti zaposjednuta do Fermijeve energije  $\epsilon_{vr}$ , a ostala će biti za  $v > v_F$  prazna. Operatori emisije (stvaranja) primijenjeni na poopćeni vakuum mogu stvoriti česticu samo u stanju iznad Fermijeve energije  $v > v_F$ , jer su sva niža stanja zaposjednuta ( $a_v^\dagger |\hat{0}\rangle = |v\rangle$ ). Operator apsorpcije (poništenja) primijenjen na poopćeni vakuum stvara šupljinu u popunjenoj stanjima ispod Fermijeve plohe koja se obilježava kvantnim brojem  $v^{-1}$  ( $v \leq v_F$ ). Primijenjen na prazna stanja ( $v > v_F$ ) iznad Fermijeve plohe daje nulu. Prikladno je čestice i šupljine tretirati ravnopravno i uvesti operatore stvaranja i popunjena (uništenja) šupljina  $b^\dagger$  i  $b$  koji zadovoljavaju ista komutacijska pravila kao

i operatori stvaranja i poništenja čestica  $a^\dagger$  i  $a$ . Veza među operatorima i stanjima jest

$$|v^{-1}\rangle = b_v^\dagger |\hat{0}\rangle = a_v^\dagger |\hat{0}\rangle; \quad b_v = a_v^\dagger; \quad T|v\rangle = |\bar{v}\rangle; \quad T^2 = -1. \quad (117)$$

Šupljina u stanju  $v$  vezana je s česticom u konjugiranom stanju  $\bar{v}(T|v\rangle = (-1)^{j+m}|j-m\rangle = |\bar{v}\rangle)$ .

Da se, naime, stvori šupljina u stanju  $|j-m\rangle$ , mora se unistiti čestica u stanju  $|j-m\rangle$ . Fazni faktor  $(-1)^{j+m}$  prikladan je izbor.  $T$  je operator obrata gibanja ( $t \rightarrow -t$ ) koji je nužno antiunitaran, pa su inverzne relacije prethodnim relacijama

$$a^\dagger(v) = -b(\bar{v}) \quad i \quad a(v) = -b^\dagger(\bar{v}); \quad a^\dagger(v)|\hat{0}\rangle = 0 \quad za \quad v \leq v_F. \quad (118)$$

Budući da su operatori i stanja čestica i šupljina povezani, bit će povezani i jednočestični i dvočestični matrični elementi. Operatori čestica i šupljina, kako su definirani, međusobno antikomutiraju.

Jednočestični i dvočestični operatori u (112) i (116) mogu se napisati u normalnom redoslijedu pomoću operatora čestica i šupljina (slijeva nadesno operatori emisije čestica, stvaranje pa popunjene šupljine i poništenje čestice:  $a^\dagger b^\dagger b a$ ) upotreboom antikomutacijskih pravila i ograničenja na pojedine indeksne sumacije.

Jednočestični operator će pored raspršenja čestica (iznad  $v_F$ ) raspršivati i šupljine (ispod  $v_F$ ) te stvarati i poništavati parove šupljina i čestica. Dvočestični operator će raspršivati i šupljinu na šupljini, stvarati dva para čestica i šupljina, raspršivati česticu na šupljini i stvarati i poništavati parove čestica i šupljina.

Ako se grupiraju jednočestični (šupljinski) operatori zajedno i ako se zanemare dvočestični (nelinearni) članovi, dobiva se približan linearni izraz hamiltonijana za skup fermiona

$$\begin{aligned} \bar{H} = & \sum_{\substack{v_1 > v_F \\ v_2 > v_F}} [\langle v_2| U |v_1\rangle + \langle v_2 \bar{v}_i| V |v_1 \bar{v}_i\rangle_a] a_{v_2}^\dagger a_{v_1} - \\ & - \sum_{\substack{v_3 \leq v_F \\ v_4 \leq v_F}} [\langle \bar{v}_3| U |\bar{v}_4\rangle + \langle \bar{v}_3 \bar{v}_k| V |\bar{v}_k \bar{v}_4\rangle_a] b_{v_3}^\dagger b_{v_4} + \\ & + \langle \hat{0}| U + \frac{1}{2} V |\hat{0}\rangle + \sum_{\substack{v_1 \leq v_F \\ v_2 > v_F}} [\langle v_2| U |\bar{v}_1\rangle + \\ & + \sum_{v_1 \leq v_F} [\langle \bar{v}_i v_2| V |\bar{v}_i \bar{v}_1\rangle_a] a_{v_2}^\dagger b_{v_1}^\dagger + \\ & + \sum_{\substack{v_1 \leq v_F \\ v_2 > v_F}} [\langle \bar{v}_1| U |v_2\rangle + \sum_{v_1 \leq v_F} \langle \bar{v}_1 \bar{v}_i| V |v_i \bar{v}_1\rangle_a] b_{v_1} a_{v_2} + \dots] \end{aligned} \quad (119)$$

Matrični element od  $\bar{H}$  s obzirom na jednočestična stanja  $|v\rangle$  i  $|v'\rangle$  jest

$$\langle v|\bar{H}|v'\rangle = \langle v|U|v'\rangle + \sum_{v_i \leq v_F} \langle v v_i|V|v' v_i\rangle_a + \langle \hat{0}|\bar{H}|\hat{0}\rangle \delta_{vv'}. \quad (120)$$

Ako su jednočestična stanja takva da je matrica energije dijagonalna s dijagonalnim elementima  $\epsilon_v$ , kaže se da je nađeno samosuglasno rješenje, tj. ono za koje je energija osnovnog stanja za danu dvočestičnu interakciju najniža:

$$\langle \hat{0}|\bar{H}|\hat{0}\rangle = \sum_{v \leq v_F} \langle v|U|v\rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{v \leq v_F \\ v' \leq v_F}} \langle v v_i|V|v' v_i\rangle_a. \quad (121)$$

Uvjet samosuglasnosti obično se piše (D. R. Hartree, 1928, i V. Fock, 1930) u obliku

$$\langle v|U|v'\rangle + \sum_{v_i \leq v_F} \langle v v_i|V|v' v_i\rangle_a = \epsilon_v \delta_{vv'}. \quad (122)$$

Hartree-Fockova rješenja obično se traže iteracijskim postupkom kad se u iteracijskom postupku polazi od srednjeg potencijala (atoma)  $V(r)$  kojeg korekcija zadovoljava diferencijalnu jednadžbu (L. H. Thomas, 1926; E. Fermi, 1928):

$$\begin{aligned} x^{1/2} \frac{d^2}{dx^2} \chi(x) &= \chi^{3/2}(x); \quad V(r) = \frac{Ze}{r} \chi(x); \\ r = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} r_0 Z^{-1/3} x &= 0,885 r_0 Z^{-1/3} x, \end{aligned} \quad (123)$$

gdje je  $r_0 = \hbar^2/(me^2)$  Bohrov polumjer vodikova atoma ( $r = bx$ ). Elektroni atoma u osnovnom stanju promatraju se kao degenerirani Fermijev plin u stanju ravnoteže. Fermijev karakter plina povezuje prosječnu kinetičku energiju plina s prosječnom gustoćom. Uvjet ravnoteže za neutralni atom (kad su kinetička i potencijalna energija u svakoj točki jednake) povezuje radikalnu gustoću naboja s potencijalom  $\varrho(r) \approx V(r)^{3/2}$ . Zamjenom gustoće s potencijalom, Poissonova jednadžba za radikalnu ovisnost korekcije potencijala  $\chi(x)$  poprima napisani oblik (123). Rubni uvjeti za  $\chi(x)$  jesu:  $\chi(0) = 1$ ,  $\chi(\infty) = 0$ , jer u blizini jezgre vlada Coulombov potencijal, a izvan polumjera  $x_0 b$  slobodnog neutralnog atoma iščezava.

U Thomas-Fermijevoj aproksimaciji svi su atomi jednaki i razlikuju se samo u mjerilu ( $Z^{-1/3}$ ).

Ovisnost  $Z$  o angularnom momentu može se uvesti pomoću uvjeta da za vezana stanja (za određeni  $r$ ) srednji potencijal mora biti veći od centrifugalne barijere. Tada se dobiva

$$\frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} 2x\chi(x)Z^{2/3} > \left( l + \frac{1}{2} \right)^2; \quad Z \approx 0,17(2l+1)^3, \quad (124)$$

pa se vidi da se stanja  $s, p, d, f, g, \dots$  u atomu pojavljuju kad je  $Z = 0,17; 4,6; 21,25; 58,3; 123,9$  itd. Zaokružene na cijeli broj, tri se vrijednosti vrlo dobro slažu s iskustvom (5, 21, 58), dok se prva i posljednja ne slažu (nula i 124 umjesto jedan i 118).

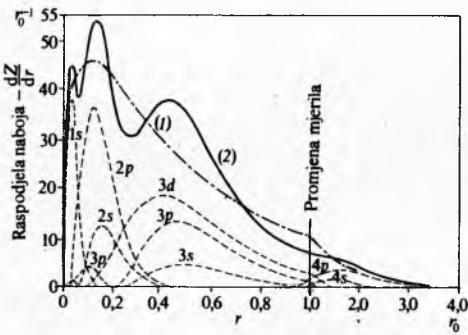
Uz pomoć Thomas-Fermijevih valnih funkcija može se izračunati korekcija izmjene na srednjem potencijalu i uključiti se u poboljšani tretman (P. A. M. Dirac, 1930). Dodatni potencijal i nova jednadžba glase

$$V = -\frac{2}{3} \left( \frac{3}{\pi} \varrho \right)^{1/3}; \quad \frac{d^2}{dx^2} \chi(x) = x \left[ \left( \frac{\chi}{x} \right)^{1/2} + \beta \right]^3; \quad (125)$$

$$\beta = \left( \frac{b}{2\pi^2 r_0 Z} \right)^{1/2} = 0,2118 Z^{-2/3}.$$

Rubni su uvjeti:  $\chi(0) = 1$ ,  $\chi(x_0) - x_0 \frac{d}{dx} \chi(x_0) = \frac{Z-N}{Z}$ , gdje je  $x_0$  udaljenost od ishodišta na kojoj tlak plina iščezava, a  $N$  broj elektrona. Takva poopćena jednadžba vrijedi i za ione.

Zasjenjenje naboja jezgre zbog uzajamnog djelovanja elektrona očitovat će se u Hartree-Fockovoj aproksimaciji u promjeni jednočestičnih stanja i energija. Kako te promjene ovise o kvantnim brojevima stanja, pojavit će se razbijanje degeneracije vodikovih stanja i mogućnost računanja energije ionizacije, efektivnog naboja, Rydbergovih korekcija ( $n \rightarrow n+\alpha$ ,  $m \rightarrow m+\beta$ ), te učinak Paulijevih principa (energija izmjene). Na sl. 32 i 33 prikazane su parcijalne i ukupne gustoće naboja za rubidij ( $Rb^+$ ) izračunate Hartree-Fockovom i Fermi-Thomsovom metodom.



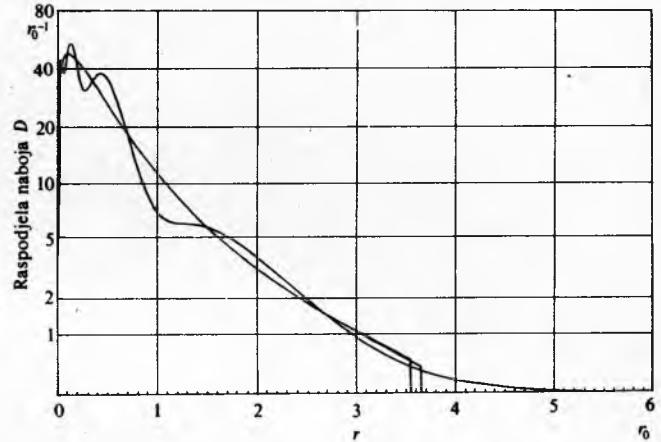
Sl. 32. Radikalna raspodjela gustoće naboja u elektronskom oblaku iona rubidija izračunata prema Fermi-Thomasovu (1) i Hartree-Fockovu postupku (2). Crtkano su prikazani doprinosi od pojedinih stanja popunjениh elektronima. (Atomska jedinica duljine bohr  $r_0 = 5,29171 \cdot 10^{-11}$  m)

Provedeni postupak linearizacije (varijacije) neovisan je o tome da li su jednočestične valne funkcije ovisne ili neovisne o vremenu, pa će osnovno stacionarno stanje titrati frekvencijom  $\omega_0 = \langle \hat{0} | \hat{H} | \hat{0} \rangle / \hbar$  i zadovoljavati vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu (111).

Članovi  $a^\dagger b^\dagger$  i  $ba$  u lineariziranom hamiltonijanu stvarat će i poništavati parove čestica i šupljina, pa je za ispitivanje stabilnosti (ekvivalentno drugoj varijaciji) dobivenog rješenja prikladno uvesti novo korelirano osnovno stanje (u Hartree-Fockovu prikazu)

$$\begin{aligned} |\underline{0}\rangle &= \exp \left\{ \sum_{m > v_F} c_{m\bar{j}} a_m^\dagger b_j^\dagger \right\} |\hat{0}\rangle; \\ \langle \underline{0} | \underline{0} \rangle &= 1 + \sum_{m > v_F} |C_{m\bar{j}}|^2 + \dots; \quad \langle \hat{0} | \underline{0} \rangle = 1, \end{aligned} \quad (126)$$

gdje je prvi član staro osnovno stanje, a zatim slijede dodaci s jednim, dva itd. para čestica i šupljina.  $C_{m\bar{j}}$  su komponente stanja čestice i šupljine koje se moraju odrediti iz uvjeta stabilnosti ili Schrödingerove jednadžbe. Uzima se da su komponente  $C$  i  $C^*$  malene, pa se u razvoju zadržavaju samo članovi do drugog reda.



Sl. 33. Radikalna raspodjela gustoće naboja iona ( $D = 4\pi r^2 \varrho$ ) rubidija izračunata kad se uzmu u obzir Paulijev princip i korelacije među elektronima u istom mjerilu

Energija osnovnog stanja je tada bilinearna forma u amplitudama  $C$  i  $C^*$ :

$$\begin{aligned} \langle \underline{0} | \hat{H} | \underline{0} \rangle &= \langle \hat{0} | \hat{H} | \hat{0} \rangle \langle \underline{0} | \underline{0} \rangle + \sum_{\substack{v_1 > v_F \\ v_2 \leq v_F}} \{ (\varepsilon_{v_1} - \varepsilon_{\bar{v}_2}) |C_{v_1 \bar{v}_2}|^2 + \\ &+ \sum_{\substack{v_3 > v_F \\ v_4 \leq v_F}} \langle v_3 \bar{v}_2 | V | \bar{v}_4 v_1 \rangle_a C_{v_3 \bar{v}_4}^* C_{v_1 \bar{v}_2} + \\ &+ \frac{1}{2} \langle v_1 v_3 | V | \bar{v}_2 \bar{v}_4 \rangle_a C_{v_1 \bar{v}_2}^* C_{v_3 \bar{v}_4}^* + \\ &+ \frac{1}{2} \langle \bar{v}_2 \bar{v}_4 | V | v_1 v_3 \rangle_a C_{v_1 \bar{v}_2} C_{v_3 \bar{v}_4} \} \geq 0. \end{aligned} \quad (127)$$

Prvi i drugi član u energiji osnovnog stanja potječu od jednočestičnog linearног dijela hamiltonijana koji čuva broj čestica i šupljina. Treći, četvrti i peti član su nelinearnog potriekla ( $a^\dagger b^\dagger ba$ ,  $a^\dagger a^\dagger b^\dagger b^\dagger$  i  $bbaa$ ).

Da Hartree-Fockovo rješenje bude stabilno, mora se naći prikaz u kojem je bilinearna forma pozitivno definitna. Taj se uvjet može napisati u obliku vezanog sustava algebarskih jednadžbi kojima su svojstvene vrijednosti  $\lambda \geq 0$  ili u obliku Schrödingerove diferencijalne jednadžbe sa svojstvenim vrijednostima  $\hbar\omega \geq 0$ .

Sustav algebarskih jednadžbi glasi

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{v_1} - \varepsilon_{\bar{v}_2}) C_{v_1 \bar{v}_2} + \sum_{\substack{v_3 > v_F \\ v_4 \leq v_F}} [ \langle v_1 \bar{v}_4 | V | \bar{v}_2 v_3 \rangle_a C_{v_3 \bar{v}_4} + \\ + \langle v_1 v_3 | V | \bar{v}_2 \bar{v}_4 \rangle_a C_{v_3 \bar{v}_4}^* ] &= \lambda C_{v_1 \bar{v}_2} \\ (\varepsilon_{v_1} - \varepsilon_{\bar{v}_2}) C_{v_1 \bar{v}_2}^* + \sum_{\substack{v_3 > v_F \\ v_4 \leq v_F}} [ \langle \bar{v}_2 \bar{v}_4 | V | v_1 v_3 \rangle_a C_{v_3 \bar{v}_4} + \\ + \langle v_1 v_3 | V | \bar{v}_2 \bar{v}_4 \rangle_a C_{v_3 \bar{v}_4}^* ] &= \lambda C_{v_1 \bar{v}_2} \end{aligned} \quad (128)$$

$$+ \langle v_1 v_3 | V | v_1 \bar{v}_4 \rangle_a C_{v_3 \bar{v}_4}^* = \lambda C_{v_1 \bar{v}_2}^*. \quad (129)$$

Ekvivalentna Schrödingerova jednadžba ima oblik

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_{v_1 \bar{v}_2} = (\epsilon_{v_1} - \epsilon_{\bar{v}_2}) C_{v_1 \bar{v}_2} + \sum_{\substack{v_3 > v_F \\ v_4 \leq v_F}} [\langle v_1 v_3 | V | \bar{v}_2 \bar{v}_4 \rangle_a C_{v_3 \bar{v}_4}^* + \\ + \langle v_1 \bar{v}_4 | V | \bar{v}_2 v_3 \rangle_a C_{v_3 \bar{v}_4}]. \end{aligned} \quad (130)$$

Postavkom

$$C_{v_1 \bar{v}_2} = X_{v_1 \bar{v}_2} e^{-i\omega t} + Y_{v_1 \bar{v}_2}^* e^{i\omega^* t} \quad (131)$$

dobiva se za  $X$  i  $Y$  sustav linearnih jednadžbi koji proizlazi iz (128) i (129) supstitucijom:  $C \rightarrow X$ ,  $C^* \rightarrow Y$ , te u jednadžbi (128)  $\lambda \rightarrow \hbar\omega$ , a u (129)  $\lambda \rightarrow -\hbar\omega$ .

Za realni  $\omega$  osim pobuđenja čestica i šupljina postoje i kolektivna pobuđenja frekvencije  $\omega$ ,  $2\omega$ ,  $3\omega$ , ... Budući da su pobuđenja čestice i šupljine pobuđenja dvaju fermiona, to se može na ta pobuđenja gledati približno kao na pobuđenje jednog bozona, pa će kolektivna pobuđenja biti koherentne linearne kombinacije kvazibozonskih pobuđenja semiklasičnog tipa (vibracije, rotacije itd.).

Jednadžbe u kojima je konzektventno provedena približna linearizacija za opisivanje pobuđenih stanja često se zovu aproksimacija slučajnih faza (uvjet stabilnosti promatrali su J. Frenkel, 1934, i D. J. Thouless, 1961, a kolektivni karakter rješenja uocili su D. Bohm i D. Pines, 1952).

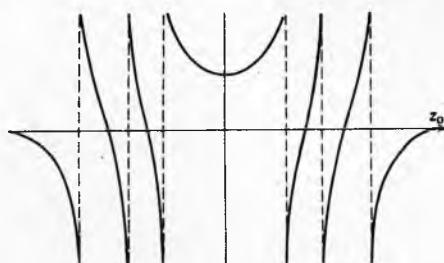
Kad se zanemari član izmjene i izjednače svi matrični elementi koji se označe konstantom  $V$ , a konstantna suma preko amplituda sa  $B$ , za amplitude i frekvenciju dobivaju se približne jednadžbe:

$$\begin{aligned} X_{v_1 \bar{v}_2} = -\frac{VB}{\epsilon_{v_1} - \epsilon_{\bar{v}_2} - \hbar\omega}; \quad Y_{v_1 \bar{v}_2} = -\frac{VB}{\epsilon_{v_1} - \epsilon_{\bar{v}_2} + \hbar\omega}; \\ -\frac{1}{V} = \sum_{\substack{v_1 > v_F \\ v_2 \leq v_F}} \frac{2(\epsilon_{v_1} - \epsilon_{\bar{v}_2})}{(\epsilon_{v_1} - \epsilon_{\bar{v}_2})^2 - (\hbar\omega)^2}. \end{aligned} \quad (132)$$

Budući da je za najniža stanja energija šupljine uvijek manja od energije čestice ( $\epsilon_{v_1} - \epsilon_{\bar{v}_2} > 0$ ), rješenje je disperzijske jednadžbe simetrično oko  $\hbar\omega = Z_0 = 0$  (sl. 34). Crtkano su označene energije  $\epsilon_{v_1} - \epsilon_{\bar{v}_2}$  pobuđenja čestice i šupljine u nultoj aproksimaciji, a punom linijom desna strana disperzijske jednadžbe. Presjecišta punih linija s konstantom  $-1/V$  daju pojavke slobodnim stanjima. Više od ostalih će se pomaknuti stanja kad taj pomak prema višim ili nižim energijama nije ometen slobodnim stanjima, pa se zato nazivaju kolektivnim stanjima. Za  $V > 0$  kolektivno stanje će se pomaknuti prema višim, a za  $V < 0$  prema nižim energijama. Za veliki pozitivni  $V$  nema stabilnog rješenja. Za veće se frekvencije u promatranoj aproksimaciji amplituda  $X$  povećava, a  $Y$  smanjuje. Za manje frekvencije situacija je obratna.

Povjesno se kvantna teorija polja razvijala paralelno s primjenom kanonskog formalizma kvantizacije na klasična polja (M. Born, W. Heisenberg i P. Jordan, 1926; P. Jordan i O. Klein, 1927; W. Heisenberg i W. Pauli, 1929).

Lagrangeova funkcija varijacijskog principa ovisi o komponentama polja  $\Psi_a(\vec{r}, t)$  i njihovim prostornim  $\frac{\partial}{\partial x_i} \Psi_a(\vec{r}, t)$  i vremenskim



Sl. 34. Grafički prikaz pojednostavljene disperzijske relacije za približno rješavanje jednadžbi slučajnih faza

menskim  $\frac{\partial}{\partial t} \Psi_a(\vec{r}, t)$  derivacijama ( $x_i = x, y, z$ , a  $\alpha = 1, 2, \dots, f$ ) koje su funkcije prostornih i vremenskih koordinata. Varijacijski princip i pripadne Eulerove jednadžbe gibanja, ako se variraju komponente polja u ograničenom prostorno-vremenskom području, mogu se napisati u obliku

$$\int \int L \left( \Psi_a, \frac{\partial}{\partial x_i} \Psi_a, \frac{\partial}{\partial t} \Psi_a \right) dt dx_i = \text{ekstrem};$$

$$\frac{\partial L}{\partial \Psi_a} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \Psi_a}{\partial x_i}} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \Psi_a}{\partial t}} = 0. \quad (133)$$

Konjugirani impuls i Hamiltonova funkcija definiraju se izrazima

$$\Pi_a = \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \Psi_a}{\partial t}}; \quad H = \sum_a \Pi_a \frac{\partial}{\partial t} \Psi_a - L, \quad (134)$$

pa kanonske jednadžbe gibanja klasičnog polja i komutacijska pravila (za ista vremena) glase (48), (109) i (110)

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi_a = \frac{\partial H}{\partial \Pi_a}; \quad \frac{\partial}{\partial t} \Pi_a = -\frac{\partial H}{\partial \Psi_a} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \Psi_a}{\partial x_i}} \quad (135)$$

$$\Pi_\alpha(\vec{r}, t) \Psi_\beta(\vec{r}', t) - \Psi_\beta(\vec{r}', t) \Pi_\alpha(\vec{r}, t) = \delta_{\alpha\beta} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \frac{\hbar}{i} \quad (136)$$

$$\begin{aligned} \Pi_\alpha(\vec{r}, t) \Pi_\beta(\vec{r}', t) - \Pi_\beta(\vec{r}', t) \Pi_\alpha(\vec{r}, t) = \\ = \Psi_\alpha(\vec{r}, t) \Psi_\beta(\vec{r}', t) - \Psi_\beta(\vec{r}', t) \Psi_\alpha(\vec{r}, t) = 0. \end{aligned} \quad (137)$$

Da analogija s mnoštvom čestica bude očitija, prostor se dijeli na kockice konačne veličine  $\Delta\tau^s$  uz uvjet da se srednja vrijednost polja i ostale veličine u kockici označe indeksom  $s$ .

Tako postoji korespondencija  $q_s \rightarrow \Psi_a^s$ ,  $\frac{\partial}{\partial t} q_s \rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \Psi_a^s$  itd. na granici kad volumen kockica teži nuli, između teorije polja i mnoštva čestica s beskonačno stupnjeva slobode. Prema tome mnoštvo čestica odgovara integrirana Lagrangeova i Hamiltonova funkcija (po čitavom prostoru)

$$\bar{L} = \int L dt; \quad \bar{H} = \int H dt = \sum_a \int \Pi_a \frac{\partial}{\partial t} \Psi_a dt - \bar{L}. \quad (138)$$

Primjenom varijacijskog postupka na  $\bar{L}$ , Eulerove i kanonske jednadžbe pisane pomoću varijacijskih derivacija jesu

$$\frac{\delta \bar{L}}{\delta \Psi_a} - \frac{d}{dt} \frac{\delta \bar{L}}{\delta \frac{\partial \Psi_a}{\partial t}} = 0; \quad \frac{\partial}{\partial t} \Psi_a = \frac{\delta \bar{H}}{\delta \Pi_a}; \quad \frac{\partial}{\partial t} \Pi_a = -\frac{\delta \bar{H}}{\delta \Psi_a}. \quad (139)$$

Usporedbom s relacijama (135) izlaze definicije varijacijskih (funkcionalnih) derivacija i formalna analogija s klasičnom mehanikom

$$\frac{\delta \bar{L}}{\delta \Psi_a} = \frac{\partial L}{\partial \Psi_a} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \Psi_a}{\partial x_i}} \quad i \quad \frac{\delta \bar{L}}{\delta \frac{\partial \Psi_a}{\partial t}} = \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \Psi_a}{\partial t}}. \quad (140)$$

Posljedica je homogenosti vremena, prostora i izotropije prostora invarijantnost jednadžbi gibanja s obzirom na vremenske i prostorne pomake i prostorne rotacije (neovisnost jednadžbi gibanja o početku tijeka vremena, o izboru ishodišta i orientacije koordinatnog sustava), te s time povezani zakoni o održanju ukupne energije, impulsa i impulsa vrtnje polja.

Uvijek se može (Noetherov poučak) definirati gustoća struje energije i impulsa, a time i četverodimenzionalni ( $x_4 = it$ ) tenzor energije i impulsa  $T_{\mu\nu}$  komponentama prostornih i vremenskih derivacija polja

$$\begin{aligned} S_k &= \sum_a \frac{\partial}{\partial t} \Psi_a \cdot \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \Psi_a}{\partial x_k}}; & G_k &= - \sum_a \frac{\partial \Psi_a}{\partial x_k} \Pi_a; \\ T_{44} &= -H; & T_{k4} &= \frac{i}{c} S_k; & T_{4k} &= i c G_k, \end{aligned} \quad (141)$$

tako da divergencija tenzora energije i impulsa iščezava

$$\sum_{\mu=1}^4 \frac{\partial T_{\mu v}}{\partial \chi_{\mu}} = 0 \quad \text{za } v = 1, 2, 3, 4 \quad \text{sa } T_{\mu v} = T_{v \mu}. \quad (142)$$

Iščezavanje četvorne divergencije diferencijalni je oblik zakona o održanju energije i impulsa. Simetrija tenzora energije i impulsa jamstvo je za održavanje impulsa vrtnje. To su uvjeti koje svaka Lagrangeova funkcija mora zadovoljavati. Veza komponenata tenzora  $T_{\mu v}$  i Lagrangeove funkcije zadana je relacijom

$$T_{\mu v} = - \sum_a \frac{\partial \Psi_a}{\partial \chi_v} \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \Psi_a}{\partial \chi_{\mu}}} + L \delta_{\mu v}. \quad (143)$$

Da polja opisuju nabijene čestice kojima je ukupni nabočuvan, polje (komponente polja) mora biti kompleksno (to slijedi i iz Schrödingerove jednadžbe).

Dalji je postupak isti kao i u prethodnom razmatranju. Razvojem konjugiranih varijabli po prikladnom potpunom sustavu ortonormiranih funkcija mogu se izračunati srednje vrijednosti dinamičkih varijabli.

Navodi se primjer u kojem Schrödingerova jednadžba predstavlja klasično polje. Lagrangeova funkcija može se pisati u obliku (P. Jordan i O. Klein, 1927):

$$\begin{aligned} L = & - \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi + i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \cdot \psi^* + e V_0 \psi^* \psi - \\ & - \frac{e^2}{2} \int \psi^*(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}') G(\vec{r}, \vec{r}') \psi(\vec{r}) \psi(\vec{r}') d\tau'. \end{aligned} \quad (144)$$

Prva dva člana su lagrangian slobodnog elektronskog polja. Treći član je energija elektronskog polja u vanjskom potencijalu  $V_0$ , a zadnji član je uzajamna energija polja.  $G(\vec{r}, \vec{r}')$  je Greenova funkcija ili jednostavno za elektronsku interakciju  $1/(\vec{r} - \vec{r}')$ .

Varira se nezavisno  $\psi$  i  $\psi^*$ . Varijacijom po  $\psi^*$  dobiva se kao Eulerova jednadžba gibanja jednadžba elektrona u samosuglasnom potencijalu svih ostalih elektrona i vanjskom potencijalu  $V_0$ . Kanonski konjugirani impuls i ukupna energija polja jesu

$$\begin{aligned} P &= - \frac{\hbar}{i} \psi^*, & \bar{H} &= \int d\tau \left[ \frac{\hbar}{2m} \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi - e V_0 \psi^* \psi \right] + \\ & + \frac{e^2}{2} \iint d\tau d\tau' \psi^*(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}') G(\vec{r}, \vec{r}') \psi(\vec{r}) \psi(\vec{r}'). \end{aligned} \quad (145)$$

a to je ista jednadžba kao prijašnja za bozone, pa predstavlja simetrična rješenja Schrödingerove jednadžbe mnoštva čestica.

Antisimetrična rješenja dobiju se kao i ranije kvantiziranjem polja prema antikomutacijskim pravilima (P. Jordan i E. Wigner, 1928).

Tako je mnoštvo čestica ili kvantizirano polje aproksimirano jednadžbom za jednu česticu.

Pri emisiji, apsorpciji ili raspršenju elektromagnetskog zračenja na atomu, uzajamno djelovanje nabijene čestice s elektromagnetskim poljem dano je sa (60)

$$\begin{aligned} H_1 &= - \frac{e}{mc} (\vec{A} \vec{p}) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 = \\ &= - \frac{e h^{1/2}}{4\pi^2 m} \sum_{k,l} p_l (v_k)^{-1/2} [\eta_{kl} + (\eta_{kl})^\dagger] (S_k)^{-1/2} + \\ &+ \frac{e^3 h}{32\pi^4 m} \sum_{k,k',l,l'} (v_k)^{-1/2} (v_{k'})^{-1/2} [\eta_{kl} + (\eta_{kl})^\dagger] [\eta_{k'l'} + \\ &+ (\eta_{k'l'})^\dagger] (S_k)^{-1/2} (S_{k'})^{-1/2} (\vec{l} \vec{l}'). \end{aligned} \quad (146)$$

Primjenom Coulombova baždarenja  $\nabla \vec{A} = 0$  razvijen je vektorski potencijal u Fourierov red, te su Fourierovi elementi povezani s operatorima  $\eta$  i  $\eta^\dagger$  (kvantizirani).

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}, t) &= \int [\vec{A}(\vec{k}, 0) \exp(i\omega_k t) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) + \\ &+ \vec{A}^*(\vec{k}, 0) \exp(-i\omega_k t) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})] d^3 \vec{k}, \end{aligned} \quad (147)$$

$\vec{k}$  je kontinuirani ili diskretni valni vektor zračenja povezan s frekvencijom  $\omega_k = 2\pi v_k = c|\vec{k}|$ . Za  $\vec{r} = 0$  (dipolne prijelaze) izlazi

$$\begin{aligned} 4\pi^2 \vec{A}(\vec{k}, 0) \vec{l} \exp(i\omega_k t) &= c h^{1/2} (v_k)^{-1/2} \eta_{kl} l_l (S_k)^{1/2}; \\ \int f(\vec{k}) d^3 \vec{k} &= \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}, d) (S_k)^{-1/2}, \end{aligned} \quad (148)$$

$\vec{l}$  je jedinični vektor polarizacije,  $(S_k)^{1/2}$  je faktor konverzije između kontinuiranih i diskretnih stanja zračenja  $[\vec{A}(\vec{k}) = \vec{A}(\vec{k}d) (S_k)^{1/2}]$ , a  $p_l$  je projekcija impulsa naboja u smjeru vektora polarizacije. Prvo je primijenjena Heisenbergova reprezentacija, a potom se prešlo u Schrödingerovu.

Matrični elementi za prijelaz iz početnog stanja atoma  $n$  u konačno stanje  $m$  uz emisiju fotona impulsa  $\vec{p}$  i polarizacije  $\vec{l}$  bit će (ako je u početnom stanju  $n_l$  fotona)

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} \vec{l} m | H_1 | n \rangle &= - \frac{e}{h(2\pi v)^{1/2}} \left\langle m \left| \frac{d}{dt} r_l \right| n \right\rangle (n_l + 1)^{\frac{1}{2}}. \\ \left\langle m \left| \frac{d}{dt} r_l \right| \vec{l} n \right\rangle &= -i\omega(n, m) \langle m | \varepsilon \vec{r} \vec{l} | n \rangle, \end{aligned} \quad (149a)$$

za svaki nezavisni smjer polarizacije.  $\varepsilon \vec{r} \vec{l}$  je komponenta dipolnog momenta u smjeru polarizacije; za elastično raspršenje matrični element izgleda

$$\langle \vec{p} \vec{l} m | H_1 | \vec{p} \vec{l} n \rangle = \frac{e^2}{2\pi h^2 m v^{1/2} v'^{1/2}} (\vec{l} \vec{l}') \delta_{mn}. \quad (149b)$$

### Približna rješenja jednadžbi kvantne mehanike

Vrlo je mali broj pojava kojima se jednadžbe gibanja mogu strogo rješiti, pa se zbog toga pribjegava približnim rješenjima. Jednadžba s uzajamnim djelovanjem, npr. elektromagnetskih polja s atomima, ne da se strogo rješiti, pa se promjene svojstvenih stanja, vjerojatnosti prijelaza i raspršenje određuju približno, uzimajući u obzir početne i rubne uvjete.

U osnovi je svih stacionarnih približnih metoda razvoj ukupnog hamiltonijana  $H$ , dijagonalne matrice  $W$  i matrice transformacije  $S$  u red po potencijama parametra  $\lambda$  (M. Born, W. Heisenberg i P. Jordan, 1925):

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots \\ W &= W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \dots \\ S &= (1 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots) S_0 \\ S^{-1} &= S_0^{-1} [1 - \lambda S_1 + \lambda^2 (S_1^2 - S_2) + \dots] \end{aligned} \quad (150)$$

uz napomenu da je  $S^{-1} H S = W$

Skupljajući članove istih potencija od  $\lambda$  i rješavajući pojedine algebarske jednadžbe za dijagonalne i nedijagonalne elemente diskretnog spektra, izlazi

$$\begin{aligned} (W)_{nn} &= (S_0^{-1} H_0 S_0)_{nn} + \lambda (S_0^{-1} H_1 S_0)_{nn} + \\ &+ \lambda^2 \sum_{r \neq n} \frac{(S_0^{-1} H_1 S_0)_{nr} (S_0^{-1} H_1 S_0)_{rn}}{(W_0)_{nn} - (W_0)_{rr}} + \lambda^2 (S_0^{-1} H_2 S_0)_{nn} + \dots \end{aligned} \quad (151a)$$

$$\begin{aligned} (S_0^{-1} S)_{nm} &= (S_0^{-1} S_0)_{nm} + \lambda \frac{(S_0^{-1} H_1 S_0)_{nm}}{(W_0)_{mm} - (W_0)_{nn}} + \\ &+ \lambda^2 \sum_{r \neq m} \frac{(S_0^{-1} H_1 S_0)_{nr} (S_0^{-1} H_1 S_0)_{rm}}{[(W_0)_{mm} - (W_0)_{nn}][(W_0)_{mm} - (W_0)_{rr}]} - \\ &- \lambda^2 \frac{(S_0^{-1} H_1 S_0)_{mm} (S_0^{-1} H_1 S_0)_{nn}}{[(W_0)_{mm} - (W_0)_{nn}]^2} + \\ &+ \lambda^2 \frac{(S_0^{-1} H_2 S_0)_{nm}}{(W_0)_{mm} - (W_0)_{nn}} + \dots \quad \text{za } n \neq m. \end{aligned} \quad (151b)$$

Pri tom je iskorišteno svojstvo unitarnosti matrice transformacije:  $S^\dagger S = 1$ ,  $S_0 S_0^\dagger = 1$ ,  $S_1 = -S_1^\dagger$  i  $S_2^\dagger + S_2 = S_1^2$  itd.

Matrica  $S_0$  transformira nesmetani hamiltonijan  $H_0$  u dijagonalnu formu  $W_0$ .

Korekcije svojstvenim vrijednostima nesmetanog hamiltonijana  $H_0$  zadane su srednjom vrijednošću smetnje preko nesmetanih stanja, te doprinosom pojedinih kvadrata nedijagonalnih matričnih elemenata smetnje dijeljenih razlikom energije nesmetanog stanja i onoga od kojeg dolazi smetnja. To je potpuna analogija s klasičnim računom smetnje koji se primjenjuje u astronomiji.

Korekcija svojstvenim funkcijama (stupcima matrice transformacije) zadana je stupcima nedijagonalnih matričnih elemenata smetnje u nesmetanim stanjima podijeljenim razlikom energije.

Uspješnost približne metode ovisi o izboru početne aproksimacije. Ona će općenito biti bolja što su dijagonalni elementi veći od nedijagonalnih. Račun smetnje vrijedi ako su sve svojstvene vrijednosti jednostrukе i diskretne. O poopćenju, kad se radi o degeneriranim stanjima, i neprekidnom spektru vidi (170), (171) i (172).

U ovome dijelu, koji je pretežno tehničke naravi, prikladno je uvesti vektorsku notaciju (P. A. M. Dirac, 1947), koja je prilagodljiva rješavanju svih problema.

Vektor stanja  $|a\rangle$  (određene energije, impulsa, impulsa vrtnje...) i njegov kovektor  $\langle a|$  može se razviti po potpunom sustavu ortonormiranih vektora  $|\xi\rangle$  diskretnog, odnosno kontinuiranog indeksa  $|q'\rangle$  (spektra)

$$\langle \xi' | \xi'' \rangle = \delta_{\xi' \xi''}; \quad \langle q' | q'' \rangle = \delta(q' - q''); \quad \langle \xi' | q' \rangle = 0. \quad (152a)$$

Uz pomoć relacija potpunosti

$$\sum_{\xi} |\xi\rangle \langle \xi| + \int |q'\rangle dq' \langle q'| = 1$$

dobiva se

$$\sum_{\xi} |\xi\rangle \langle \xi| a = |a\rangle \quad (152b)$$

ili

$$\langle a| = \int \langle a| q' \rangle dq' \langle q'|; \quad \langle \xi' | a \rangle = \psi_a(\xi'); \quad \langle a | q' \rangle = \varphi_a^*(q'). \quad (152c)$$

Koefficijenti razvoja (komponente) vektora stanja  $\langle \xi' | a \rangle$  za diskretni ili kontinuirani spektar  $\langle a | q' \rangle$  povezani su s komponentama valne funkcije  $\psi_a(\xi')$  i konjugirano kompleksnim  $\varphi_a^*(q')$  u reprezentaciji koju razapinju bazični vektori  $|\xi'\rangle$  i  $|q'\rangle$  (svojstveni vektori energije, koordinate impulsa itd.).

Pri prijelazu iz sustava  $|\xi'\rangle$  u sustav  $|\eta'\rangle$  komponente valne funkcije transformiraju se s koefficijentima transformacije  $\langle \eta' | \xi' \rangle$  povezanim s matričnim elementima matrice transformacije  $S$ :

$$\sum_{\xi'} \langle \eta' | \xi' \rangle \langle \xi' | a \rangle = \langle \eta' | a \rangle; \quad \langle \eta' | \xi' \rangle = \langle \eta' | S | \xi' \rangle = S_{\eta' \xi'}. \quad (153)$$

Bazični vektori  $|\xi'\rangle$  transformiraju se u  $|\eta'\rangle$  pomoću  $\langle \xi' | \eta' \rangle = S_{\xi' \eta'}$ .

Razvoj općeg stanja  $|A\rangle$  može se napisati u obliku

$$\begin{aligned} |A\rangle &= \sum_a |a\rangle \langle a | A \rangle \text{ ili} \\ \langle \xi' | A \rangle &= \sum_a \langle \xi' | a \rangle \langle a | A \rangle = \sum_a \psi_a(\xi') \psi_A(a). \end{aligned} \quad (154)$$

Općenito će linearni operator  $\alpha$  transformirati vektor  $|a\rangle$  u vektor  $|b\rangle$ . Posebno značenje imaju svojstveni vektori  $|\alpha'\rangle$  operatora  $\alpha$  koji zadržavaju smjer, a mijenjaju duljinu za svojstvenu vrijednost  $\alpha'$ . Tako je

$$\alpha |a\rangle = |b\rangle \quad i \quad \alpha | \alpha' \rangle = \alpha' | \alpha' \rangle \quad (155)$$

pa je  $\alpha$  dijagonalna matrica

$$\langle \alpha' | \alpha | \alpha' \rangle = \alpha \delta_{\alpha' \alpha'}. \quad (156)$$

Transformacijska svojstva linearnih operatora zadana su relacijama

$$S^{-1} \alpha S = \beta;$$

$$\langle \eta' | \beta | \eta'' \rangle = \sum_{\xi \xi''} \langle \eta' | S^{-1} | \xi' \rangle \langle \xi' | \alpha | \xi'' \rangle \langle \xi'' | S | \eta'' \rangle. \quad (157a)$$

Za matrični element operatora  $\alpha$  u prikazu  $|q'\rangle$  dobiva se

$$\begin{aligned} \langle a | \alpha | b \rangle &= \iint \langle a | q' \rangle dq' \langle q' | \alpha | q'' \rangle dq'' \langle q'' | b \rangle = \\ &= \iint \psi_a^*(q') \alpha(q', q'') \psi_b(q'') dq' dq''. \end{aligned} \quad (157b)$$

Posebno je važan prikaz  $|\beta'\rangle$  kad je  $\beta$  dijagonalan, pa je tada

$$\begin{aligned} \alpha S | \beta' \rangle &= S \beta | \beta' \rangle = \beta' S | \beta' \rangle \quad \text{ili} \\ \beta' \delta_{\beta' \beta'} &= \langle \beta'' | S^{-1} \alpha S | \beta' \rangle. \end{aligned} \quad (158)$$

Kako je  $\beta$  dijagonalan,  $S | \beta' \rangle$  svojstveni je vektor operatora  $\alpha$  koji pripada svojstvenoj vrijednosti  $\beta'$ .

Budući da su stupci matrice transformacije komponente svojstvenog vektora hamiltonijana, to se u prikazu energije dobiva

$$H | H' \rangle = H' | H' \rangle;$$

$$S | m \rangle = | H' \rangle = | H'_0 \rangle + \lambda S_1 | H'_0 \rangle + \lambda^2 S_2 | H'_0 \rangle + \dots \quad (159)$$

$$H_0 | H'_0 \rangle = H'_0 | H'_0 \rangle;$$

$$S_0 | m \rangle = | H'_0 \rangle; \quad \langle H'_0 | H''_0 \rangle = \delta_{H'_0 H''_0}, \quad (160)$$

pa je veza između dva načina pisanja u računu smetnje

$$H' = W_m \quad i \quad (S_0^{-1} S)_{nm} = \langle n | S_0^{-1} S | m \rangle = \langle H'_0 | H' \rangle, \quad (161)$$

gdje je  $\langle H'_0 | H' \rangle$  koeficijent razvoja svojstvenog vektora  $|H' \rangle$  po svojstvenim stanjima nesmetanog hamiltonijana.

Treba naglasiti da je vektor stanja  $|H' \rangle$  normiran, jer su transformacije  $S$  i  $S_0$  unitarne:

$$\begin{aligned} \langle H' | H' \rangle &= \langle m | S^{-1} S | m \rangle = 1 = \langle H'_0 | H'_0 \rangle + \\ &+ \lambda \langle H'_0 | (S_1 + S_1^\dagger) | H'_0 \rangle + \\ &+ \lambda^2 \langle H'_0 | (S_2 + S_1^\dagger + S_1 S_2^\dagger) | H'_0 \rangle, \end{aligned} \quad (162)$$

pa matrični elementi uz svaku potenciju od  $\lambda$  isčezavaju. Mogu se uvesti zamjene:  $S_1 | H'_0 \rangle = | 1 \rangle$ ,  $S_2 | H'_0 \rangle = | 2 \rangle$  itd.

Matrični element bilo kojeg hermitskog operatora 0 može se izraziti pomoću matričnih elemenata 0 i  $S_1$ ,  $S_2$  itd. u nesmetanom sustavu

$$\begin{aligned} \langle H'' | 0 | H' \rangle &= \langle H''_0 | 0 | H'_0 \rangle + \lambda \langle H''_0 | 0 S_1 + S_1^\dagger 0 | H'_0 \rangle + \\ &+ \lambda^2 \langle H''_0 | 0 S_2 + S_2^\dagger 0 + S_1 S_2^\dagger | H'_0 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (163)$$

Najopćenitiji razvoj (Brillouin-Wigner) za svojstvene vrijednosti i svojstvene vektore može se pisati u obliku (odnosi se samo na  $H = H_0 + \lambda H_1$ )

$$\begin{aligned} H' &= H'_0 + \lambda \frac{\langle H'_0 | H_1 | H' \rangle}{\langle H'_0 | H' \rangle}; \\ | H' \rangle &= | H'_0 \rangle \langle H'_0 | H' \rangle + \lambda \frac{P'_0 H_1}{H' - H_0} | H'_0 \rangle, \end{aligned} \quad (164)$$

gdje je

$$P'_0 = 1 - | H'_0 \rangle \langle H'_0 | = \sum_{H''_0 \neq H'_0} | H''_0 \rangle \langle H''_0 | \quad (165)$$

kao projekcijski operator koji isključuje stanje  $|H'_0\rangle$ .

Operator  $\frac{1}{H' - H_0} \equiv (H' - H_0)^{-1}$  zove se u matematici resolventa, a u fizici Greenova funkcija ili propagator operatora  $H_0$ , ili općenitije  $H$ , pa se rješavanje kvantomehaničkih problema spomenutog (ili općenitijeg) tipa svodi na nalaženje Greenovih funkcija. Prethodni primjer pokazuje kako se to radi u stacionarnom računu smetnje iteracijom, polazeći od rješenja nesmetanog problema i propisujući za rješenje određene rubne uvjete (vezana stanja).

Na primjer u koordinatnom prikazu može se napisati

$$\langle \vec{r} | (H' - H_0) | H' \rangle = L \langle \vec{r} | H' \rangle = \langle \vec{r} | H_1 | H' \rangle, \quad (166)$$

$$\langle \vec{r} | H' \rangle = L^{-1} \langle \vec{r} | H_1 | H' \rangle = \int \langle \vec{r} | G | \vec{r}' \rangle d^3 \vec{r}' \langle \vec{r}' | H_1 | H' \rangle \quad (167)$$

sa

$$\langle \vec{r} | G | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (168)$$

gdje je  $\langle \vec{r} | G | \vec{r}' \rangle$  Greenova funkcija operatora  $L$ . Posebnom (partikularnom) rješenju nehomogene mora se dodati i opće rješenje homogene jednadžbe.

Za kontinuirani spektar i izlazni val  $|H_0^+\rangle$ , npr., vrijedi

$$|H_0^+\rangle = |H_0'\rangle + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{H_1}{H' - H_0 + i\varepsilon} |H_0^+\rangle, \quad \varepsilon > 0; \\ H|H_0^+\rangle = H'|H_0^+\rangle \text{ za } H_0' = H'. \quad (169)$$

$|H_0^+\rangle$  opće je rješenje homogene (slobodne) i partikularno rješenje nehomogene nejednadžbe.

Kad više svojstvenih funkcija ima istu energiju  $H_0'$ , postojat će operator  $\beta$  koji komutira sa  $H_0$  (ali ne komutira sa  $H_1, H_2, \dots$ ), pa se zajednički svojstveni vektori  $|H_0'\beta'\rangle$  od  $H_0$  i  $\beta$  mogu iskoristiti da se razlikuju svojstvene vrijednosti operatora  $H_0$ .

Korekcije su svojstvenih vrijednosti i svojstvenih vektora:

$$\sum_{\beta'} [\langle \beta'' H_0' | H_1 | H_0' \beta' \rangle - W_1(H_0') \delta_{\beta' \beta}] \langle H_0' \beta' | 0 \rangle, \quad (170)$$

$$\langle \beta'' H_0' | 1 \rangle = \sum_{\beta'} \frac{\langle \beta'' H_0' | H_1 | H_0' \beta' \rangle \langle H_0' \beta' | 0 \rangle}{H_0' - H_0''}, \quad (171)$$

gdje su  $\langle H_0' \beta' | 0 \rangle$  komponente svojstvenog vektora  $|0\rangle = |H_0'\rangle$  nesmetanog hamiltonijana u prikazu zajedničkih svojstvenih vektora  $|H_0' \beta'\rangle$ .

Rješenjem sekularne jednadžbe nalazi se da je dijelom ili u potpunosti otklonjena degeneracija nesmetanih stanja, već prema tome koliko je niža simetrija smetnje od simetrije nesmetanog problema. Postupak se može nastaviti.

Promjenom jačine međudjelovanja (vanjskog polja) pomicat će se energije nesmetanih stanja, pa će se i presjecati, i to samo ona stanja koja nisu vezana međudjelovanjem. Odbijaju se, a ne presijecaju stanja vezana međudjelovanjem.

Kad hamiltonian  $H_0$  osim diskretnih (vezanih) stanja ima i kontinuirana stanja (što vrijedi osim za harmonički oscilator i za beskonačnu potencijalnu jamu), mora se dodati i član koji uzima u obzir utjecaj slobodnih stanja na vezama. To će se postići ako se općem razvoju vektora stanja doda član

$$\lambda \int |E' \rangle \frac{dE' \langle E' | H_1 | H' \rangle}{H' - E'} \quad \text{uz } E' \neq H', \\ \langle E' | E' \rangle = \delta(E' - E''). \quad (172)$$

### Primjeri primjene računa smetnje

Ako je cijepanje stanja u vanjskom magnetskom polju znatno veće od cijepanja stanja zbog vezanja spina sa stazom, mora se ne samo vanjsko magnetsko polje nego i ono koje potječe od staze uzeti kao smetnja (Paschen-Backov efekt).

Dijagonalni je element smetnje u stanju  $|LM_L S M_S\rangle$  za određenu podljkusu  $nl$

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\hbar}{mc} \right)^2 \xi_{nl} \gamma_{LS} M_L M_S - \frac{e\hbar}{2mc} B(M_L + 2M_S), \quad (173)$$

gdje je  $\xi_{nl}$  radikalni matrični element vezanja spina sa stazom,  $B$  iznos vektora magnetske indukcije,  $L$  i  $S$  kvantni su brojevi ukupnog orbitalnog i spinskog angularnog momenta elektrona u podljkusi  $(nl)$ , a  $\gamma_{LS}$  numerički koeficijenti koji ovise o kvantnim brojevima  $L$  i  $S$ .  $L$  i  $S$  su kvantni brojevi ukupnog impulsa vrtnje staze i spina.

Za električne dipolne prijelaze  $\Delta M_S = 0$ , a  $\Delta M_L = 0, \pm 1$ . U najnižem redu, razlika je energije terma dopuštenih prijelaza

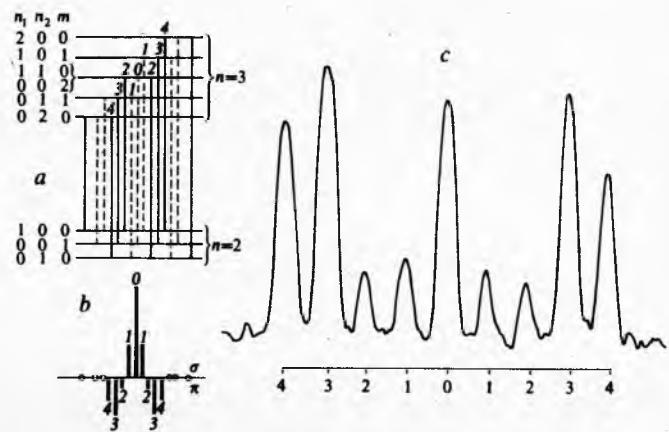
$$\Delta E = \hbar \omega_0 - \frac{e\hbar B}{2mc} (M_{L_i} - M_{L_f}) + \\ + \frac{M_S}{2} \left( \frac{\hbar}{mc} \right)^2 (\xi_{nl_i} \gamma_{LS_i} M_{L_i} - \xi_{nl_f} \gamma_{LS_f} M_{L_f}). \quad (174)$$

Glavno cijepanje, prema pretpostavci, potjeće od člana s magnetskim poljem (63) i vodi na normalni Zeemanov triplet. Za prijelaze sa  $\Delta M_L = 0$  cijepanje potjeće jedino od uzajamnog djelovanja spina sa stazom, a multiplicitet linija određen je sa  $(2L+1)(2S+1)$ . Poznavajući  $L$ , može se jednostavnim brojenjem odrediti  $S$ .

Ako je atom (npr. vodika) stavljen u homogeno vanjsko električno polje koje ima smjer osi  $z$ , smetnja će razbiti degeneraciju u angularnim momentima i veličini projekcije angu-

larnog momenta, pa će se osim kvantnog broja  $n$  pojavit novi kvantni brojevi  $k_1, k_2$  i  $|m|$ . Pomak i cijepanje razine vodika u prvoj i drugoj aproksimaciji iznose ( $n = k_1 + k_2 + |m| + 1$ ):

$$-\frac{3}{2} n(k_1 - k_2) e Er_0 - \\ - \frac{r_0^3 E^2}{16} n^4 [17n^2 - 3(k_1 - k_2)^2 - 9m^2 + 19]. \quad (175)$$



Sl. 35. Cijepanje Balmerove linije  $H_\alpha$  u vanjskom električnom polju: a) računano cijepanje terma, b) računani intenziteti prijelaza komponenta  $\pi$  i  $\sigma$ , c) mjereno cijepanje i relativni intenziteti (fotometrijska krivulja) linije  $H_\alpha$ . Crtkanom su linijom prikazane komponente  $\sigma$ , a punom komponente  $\pi$ . Kružići označuju prijelaze slabog intenziteta. Termi  $K_1 = K_2 = 1$  i  $m = 0$  te  $K_1 = K_2 = 0$  i  $m = 2$  degradirani su. Jedinica je energije  $F/15620$  ( $F = eEr_0$ )

Tako će se za  $n = 2$  prvo pobuđeno stanje vodika ( $sp$ ) cijepati u tri komponente, dvije sa  $|m| = 0$ ,  $k_1 = 1$ ,  $k_2 = 0$  i  $k_1 = 0$ ,  $k_2 = 1$  i jednu sa  $|m| = 1$  te  $k_1 = k_2 = 0$ . Slično će se za  $n = 3$  drugo pobuđeno stanje cijepati u šest stanja, i to tri sa  $|m| = 0$ , dva sa  $|m| = 1$  i jedno sa  $|m| = 2$ . Vodikova linija  $H_\alpha$  cijepat će se prema tome, simetrično s obzirom na prvotni položaj u tri (ili šest)  $\pi$ -komponente ( $\Delta m = 0$ ) i tri  $\sigma$ -komponente ( $\Delta m = \pm 1$ ), gledano okomito na smjer vanjskog polja. Ne samo frekvencije nego i intenziteti linija pokazuju simetriju s obzirom na nesmetanu liniju (sl. 35). Zabranjene prijelaze nismo brojali.

Raspršenje svjetlosti ili čestica (elektrona) na atomima primjer je u kojem se pojavljuju vezana (atom) i slobodna stanja svjetlosti ili čestica. Iz početnog stacionarnog stanja  $|\alpha^0\rangle$  atom, meta, u uzajamnom djelovanju s česticom, projektilem, prelazi u jedno od mogućih konačnih stacionarnih stanja  $|\alpha'\rangle$ , a projektile se pri tom rasprši iz stanja  $|\vec{p}^0\rangle$  u stanje  $|\vec{p}'\rangle$ . I sada se može poći od stacionarnih jednadžbi za slobodni sustav (meta i projektile) uz uvjet da smetnja (u najnižem redu) ne mijenja ukupnu energiju (impuls i impuls vrtnje) slobodnog sustava, nego pobuđuje prijelaze u meti (bez promjena stacionarnih stanja) i promjene projektila. Tako je  $H' = H'_0$ , a valna funkcija se za velike udaljenosti od središta raspršenja asimptotski poнаша u čitavom prostoru kao upadni ravni i raspršeni kuglasti val (169). Za takva razmatranja prikladno je upotrijebiti ili koordinatni ili impulsni prikaz.

U koordinatnom prikazu jednadžba za raspršenje (166) glasi

$$(H'_0 - H_0)|H'\rangle = \lambda H_1 |H'\rangle; \quad (k^2 + \nabla^2) \langle \vec{r} \alpha' | H' \rangle = \\ = \frac{2m}{\hbar^2} \lambda \sum_{\alpha'} \int \langle \vec{r} \alpha' | H_1 | \vec{r}' \alpha'' \rangle d^3 \vec{r}' \langle \vec{r}' \alpha'' | H' \rangle, \quad (176)$$

uz

$$H_0 = H_s + H_p; \quad H_p = \frac{\vec{p}^2}{2m}; \\ k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} [H'_0 - H_s(\alpha')]; \quad H'_0 = H_s(\alpha^0) + \frac{(\vec{p}^0)^2}{2m}. \quad (177)$$

Možda nije suvišno napomenuti da se tako formulirana teorija raspršenja odnosi na raspršenje jedne čestice na jednoj

meti, što je, čini se, u većini eksperimenata s tankim metama i slabim snopovima i ostvareno. Iz upadnog snopa nezavisnih čestica svaka od njih ima svoju metu koje su jednake i na njoj se rasprši samo jedanput (višestruko raspršenje je zanemareno), a zatim odlazi u detektor. Dobivaju se karakteristike raspršenja kao da potječu od jednog projektila i jedne mete. Takvo raspršenje nazvano je nekoherentnim raspršenjem za razliku od onoga kad je meta kristal ili drugi uređeni (usklađeni) niz atoma ili molekula, pa su mogući usklađeni, koherentni efekti više atoma ili molekula.

Opće rješenje integro-diferencijalne jednadžbe (često nazvane nehomogenom diferencijalnom jednadžbom) može se napisati kao zbroj općeg rješenja homogene diferencijalne jednadžbe i partikularnog (posebnog) rješenja nehomogene jednadžbe, uz određene rubne uvjete, npr. upadni ravni i izlazni kuglasti val

$$\langle \vec{r} \alpha' | H_0^+ \rangle = \langle \vec{r} \alpha' | H'_0 \rangle - \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\alpha''} \int \langle \vec{r} \alpha' | G^+ | \vec{r} \alpha'' \rangle d^3 \vec{r} \langle \vec{r} \alpha'' | H_1 | H_0^+ \rangle. \quad (178)$$

Za velike vrijednosti od  $r$ :

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} \alpha' | H_0^+ \rangle &= \exp[i \vec{k}(\alpha') \vec{r}] h^{-3/2} \delta(\alpha', \alpha^0) + \\ &+ \frac{\exp[i k(\alpha') r]}{r} f^+(\beta', \varphi', \alpha'). \end{aligned} \quad (179)$$

Kod elastičnog raspršenja pridonose oba člana, a kod neelastičnog i reakcija samo drugi.

Formalno se može riješiti jednadžba raspršenja pomoću Greenove funkcije (166), (167) i (168), koja zadovoljava jednadžbu i rubne uvjete:

$$(\nabla^2 + k^2) \langle \vec{r} \alpha' | G | \vec{r}' \alpha'' \rangle = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(\alpha', \alpha'') \quad (180)$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} \alpha' | G^+ | \vec{r}' \alpha' \rangle &= \frac{1}{4\pi} \frac{\exp[i k(\alpha') |\vec{r} - \vec{r}'|]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{1}{4\pi} \frac{\exp(ikr)}{r} \exp\left(-ik \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{r}\right). \end{aligned} \quad (181)$$

Funkcija uz  $\frac{\exp(ikr)}{r}$  amplituda je raspršenja:

$$f^+(\beta', \varphi', \alpha') = -\frac{2m}{4\pi \hbar^2} \sum_{\alpha''} \int \int \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{r}') d^3 \vec{r}' \cdot \\ \cdot \langle \vec{r}' \alpha' | H_1 | \vec{r}' \alpha'' \rangle d^3 \vec{r}' \langle \vec{r}' \alpha'' | H_0^+ \rangle. \quad (182)$$

Vrijedi da je  $k \vec{r}/r = \vec{k}$ , jer se smjer impulsa raspršene čestice poklapa za velike vrijednosti koordinate sa smjerom od  $\vec{r}$ .

Partikularnom rješenju nehomogene mora se dodati i opće rješenje homogene jednadžbe (178).

Dalje se ne može računati strogo, pa se mora pribjeći iteraciji po potencijama međudjelovanja (i Greenovim funkcijama).

U impulsnom prikazu polazna jednadžba glasi

$$(H'_p - H_p) \langle \vec{p} \alpha' | H' \rangle = \sum_{\alpha''} \int \langle \vec{p} \alpha' | H_1 | \vec{p}' \alpha'' \rangle d^3 \vec{p}' \langle \vec{p}' \alpha'' | H' \rangle; \\ H'_p = H_0 - H_s(\alpha'). \quad (183)$$

Ako se želi da Greenova funkcija bude samo izlazni kuglasti val (prema tome i  $\langle \vec{p}' \alpha' | H' \rangle$ ), mora joj se ponašanje u singularitetu  $H'_p \approx H_p$  odrediti tako da je

$$(H'_p - H_p) \langle \vec{p} \alpha' | G | \vec{p}' \alpha'' \rangle = \delta(\vec{p}' - \vec{p}) \delta(\alpha', \alpha'') \quad (184)$$

$$G^+ = \frac{P}{H'_p - H_p} - i\pi \delta(H'_p - H_p) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{H'_p - H_p + i\epsilon}$$

Integral preko prvog člana desne strane od  $G^+$  treba shvatiti u smislu glavne vrijednosti, tj. prilikom integracije treba isključiti okolinu singulariteta intervalom  $-\epsilon, +\epsilon$ , te nakon integracije pustiti da  $\epsilon \rightarrow 0$ . To je ekvivalentno izjednačavanju  $H_p$  sa  $H'_p$  nakon integracije, a  $\epsilon$  je mala pozitivna veličina.

Budući da je vjerojatnost da se nađe čestica u bilo kojem konačnom dijelu prostora vrlo malena (praktički nula), prikladno je za mjeru raspršenja (diferencijalni udarni presjek dimenzije

$\text{cm}^2$ ) uvesti omjer broja raspršenih čestica kroz element plohe  $d\vec{f}$  i iznosa struje upadnih čestica:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{d\vec{f}}{d\Omega} = \frac{j_{sc} d\vec{f}}{|j_{inc}|} = \frac{j_{sc} r^2 d\Omega}{|\vec{v}^0|} = \frac{|\vec{v}'|}{|\vec{v}^0|} |f(\beta', \varphi', \alpha')|^2 d\Omega. \quad (185a)$$

Diferencijalni kvocijent  $d\sigma/d\Omega$  često se označuje i sa  $\sigma(\beta', \varphi', \alpha')$ . Integral po prostornom kutu daje ukupni udarni presjek koji ne ovisi o kutovima. U najnijem je redu  $h^{3/2} \langle \vec{p} \alpha' | p^0 \alpha'' \rangle = \exp(i \vec{p}^0 \vec{r}^0 / \hbar) \delta_{\alpha', \alpha''}$ , pa je diferencijalni udarni presjek za neelastično raspršenje u koordinatnom i impulsnom prikazu:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{P'}{P^0} \left( \frac{2\pi m}{\hbar^2} \right)^2 \\ &\left| \int \int \exp(-i \vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar) d^3 \vec{r}' \langle \vec{r}' \alpha' | H_1 | \vec{r}^0 \alpha'' \rangle d^3 \vec{r}^0 \exp(i \vec{p}^0 \vec{r}^0 / \hbar) \right|^2 = \\ &= \frac{P'}{P^0} (2\pi m \hbar)^2 |\langle \vec{p}' \alpha' | H_1 | \vec{p}^0 \alpha'' \rangle|^2, \end{aligned} \quad (185b)$$

gdje je  $P'$  iznos vektora  $\vec{p}'$ . Iz početnog stanja mete  $|\alpha^0\rangle$  moguće je pobuditi samo stanja  $|\alpha'\rangle$  koja su u skladu sa zakonom o održanju energije (meta je dovoljno teška, pa se energija odboja mete zanemaruje (177)):

$$\frac{P'^2}{2m} = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = H'_0 - H_s(\alpha') = H_s(\alpha^0) - H_s(\alpha') + \frac{\vec{p}^0 \cdot \vec{p}^2}{2m}. \quad (186)$$

Energiju koju je dobila meta izgubio je projektil, a onu koju je izgubila meta dobio je projektil pri neelastičnom raspršenju.

Ako se stanje mete ne mijenja  $\alpha^0 = \alpha'$ , takvo se raspršenje zove potencijalnim [ $(2m/\hbar) H_1(\vec{r}) = V(\vec{r})$ ], pa se za amplitudu raspršenja dobiva

$$f(\beta', \varphi') = -\frac{1}{4\pi} \int \exp[-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}] V(\vec{r}) d^3 \vec{r}. \quad (187)$$

Kad potencijal ovisi samo o udaljenosti, prikladno je polarnu os orijentirati u smjeru (prenesenog impulsa)  $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$ , pa je

$$f(\beta') = - \int_0^\infty \frac{\sin Kr}{Kr} V(r) r^2 dr; \quad K = 2k \sin \frac{\beta'}{2}. \quad (188)$$

Ako je  $V(r) = -V_0$  za  $r < a$ , a  $V(r) = 0$  za  $r > a$ , integral je elementaran (trodimenzionalna potencijalna jama), pa je

$$f(\beta') = V_0 a^3 \frac{\sin \kappa - \kappa \cos \kappa}{\kappa^3}; \quad \kappa = 2k a \sin \frac{\beta'}{2}. \quad (189)$$

Za zasjenjeni Coulombov potencijal ( $e_1 e_2 / r$ )  $e^{-r/a}$  radikalni je integral opet elementaran pa se za velike  $a$  dobiva Rutherfordova formula za raspršenje nabijenih čestica na Coulombovu potencijalu

$$f(\beta') = -\frac{e_1 e_2}{2mv^2} \frac{1}{\sin^2 \frac{\beta'}{2}}; \quad \sigma(\beta') = \frac{e_1^2 e_2^2}{4m^2 v^4} \frac{1}{\sin^4 \frac{\beta'}{2}}. \quad (190)$$

Kad je konstantni potencijal dvodimenzionalan, može se integral (187) riješiti i neposredno, naime, integrirajući (kao u optici) po plohi gdje je potencijal različit od nule, pa se dobiva

$$\begin{aligned} f(\beta') &= \frac{V_0}{4\pi} \int_0^{a/2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}] r dr d\varphi = \\ &= \frac{V_0 a^2}{2} \frac{J_1(k a \sin \beta')}{k a \sin \beta'}. \end{aligned} \quad (191)$$

Rezultat je jednak onom u klasičnoj optici. U (191)  $J_1$  je Besselova funkcija.

Totalni udarni presjek (integriran po kutovima) može se izraziti za potencijalno raspršenje pomoću amplitude raspršenja, pa se dobiva

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} f(0), \quad (192)$$

što se često zove optički poučak. On je posljedica interferencije upadnog i raspršenog vala, a to je linearni efekt u amplitudi raspršenja.

Promatrani procesi zovu se direktni procesi, jer se događaju u jednom koraku. Često meta i projektil imaju i vezana stanja, pa se prijašnja razmatranja moraju nadopuniti. Ako se vezana stanja nesmetanog sustava označe sa  $|k\rangle$ , a svojstvene vrijednosti sa  $E_k$ , može se prva jednadžba (183) napisati u obliku

$$(H'_0 - E_k) \langle k | H' \rangle = \langle k | H_1 | H' \rangle = \sum_k \langle k | H_1 | k' \rangle \langle k' | H' \rangle + \sum_{k''} \int \langle k | H_1 | \vec{p} \alpha'' \rangle d^3 \vec{p} \langle \vec{p} \alpha'' | H' \rangle; \quad (193)$$

a druga jednadžba u impulsnoj reprezentaciji glasi

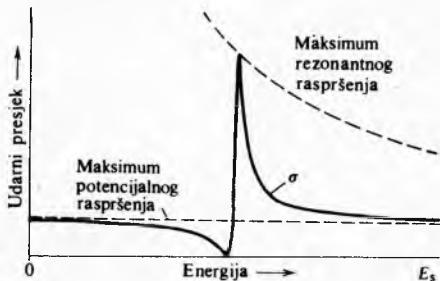
$$(H'_p - H_p) \langle \vec{p} \alpha' | H' \rangle = \sum_{k'} \int \langle \vec{p} \alpha' | H_1 | \vec{p}' \alpha'' \rangle d^3 \vec{p}' \langle \vec{p}' \alpha'' | H' \rangle + \sum_{k'} \langle \vec{p} \alpha' | H_1 | k' \rangle \langle k' | H' \rangle. \quad (194)$$

To su stroge, vezane jednadžbe za  $\langle \vec{p} \alpha' | H' \rangle$  i  $\langle k | H' \rangle$  koje se mogu približno riješiti već opisanim postupkom iteracije.

Ako su matrični elementi  $\langle k | H_1 | \vec{p} \alpha' \rangle$ ,  $\langle \vec{p}' \alpha' | H_1 | k \rangle$  za apsorpciju i emisiju dominantni (oni između vezanih stanja  $\langle k | H_1 | k' \rangle$  jesu zanemarljivi, a oni direktnog raspršenja  $\langle \vec{p} \alpha' | H_1 | \vec{p}' \alpha'' \rangle$  jesu drugog reda veličine), mora se uključiti korekcija direktnom raspršenju, disperzijski doprinos, pa je

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2 h^2 P' H_p^0 H'_p}{c^4 P^0} \left| \langle \vec{p}' \alpha' | H_1 | \vec{p} \alpha'' \rangle + \sum_k \frac{\langle \vec{p}' \alpha' | H_1 | k \rangle \langle k | H_1 | \vec{p} \alpha'' \rangle}{H'_0 - E_k} \right|^2. \quad (195)$$

Drugi član predstavlja doprinose diferencijalnom udarnom presjeku od dvostepenih procesa. Foton ili čestica prvo se apsorbira u vezano međustanje mete i projektila, a zatim se foton ili čestica ponovno emitira pod utjecajem smetnje. Atom, međutim, može prvo emitirati foton energije  $h\nu'$ , a zatim apsorbirati drugi foton energije  $h\nu_0$ , što vodi do međustanja sa dva fotona (219), ravnopravnog prijašnjem. Jednaka su početna i konačna stanja direktnog i disperzijskog člana, pa mjereći udarni presjek mjere se oba doprinsosa i njihova interferencija. Razlika se može pojavit na vremenskoj skali, jer direktni procesi traju po prilici toliko koliko je projektilu potrebno da prođe metu, dok život međustanja može biti znatno dulji, pa se te čestice pojavljuju naknadno (sl. 36 i 37).



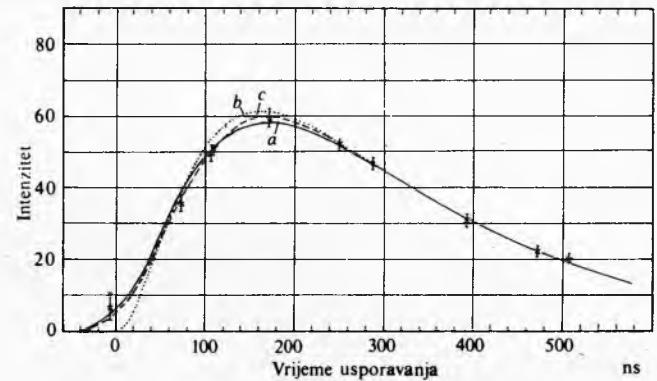
Sl. 36. Prikaz promjene udarnog presjeka elastično raspršenih neutrona ( $l=0$ ) na jezgrama sa spinom nula u okolišu rezonancije. Simetriju rezonancije naрушavaju interferentni članovi s potencijalnim raspršenjem

Za vezana međustanja često se kaže da su virtualna, jer se u disperzijskim procesima energija  $H'_0 (+E_k)$  ne poklapa se vezanim stanjima mete i projektila, pa projektil ne može pobuditi vezana stanja bez povrede zakona o održanju energije. Dvostep-

pene procese preko virtualnog međustanja možemo zamisliti i tako da u svakom pojedinačnom procesu dolazi do posudbe i vraćanja energije tako da se konačno restaurira zakon o održanju energije. Neodržavanje energije ostaje samo privid nepristupačan mjerjenju (sličan je problem kad čestica prolazi kroz potencijalnu barijeru).

Osobito će biti važni u fizici dvostepeni procesi kad je  $H'_0 \approx E_k$  u tzv. rezonanciji. Tada je drugi član beskonačan, pa se mora poboljšati aproksimacija.

Za disperzijsko raspršenje u prvoj jednadžbi (193) zanemaren je prvi član na desnoj strani, a iz najniže aproksimacije drugog člana dobiva se  $\langle k | H' \rangle$ , pa se uvrštenjem u drugi dio jednadžbe (194) zadržava na prvom i drugom približenju.



Sl. 37. Intenzitet koincidencije elastično rezonantno raspršenih  $\gamma$ -zraka energije 14,4 MeV na apsorberu  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  kao funkcija zakašnjenja s obzirom na prvu  $\gamma$ -zraku energije 123 keV. a za homogeni apsorber, b za nehomogeni apsorber s idealnom moći razlučivanja, c za nehomogeni apsorber s eksperimentalnom moći razlučivanja

Kad je rezonantno raspršenje, iz druge se jednadžbe (194) u impulsnom prikazu dobiva

$$\langle \vec{p} \alpha' | H' \rangle = h^{3/2} \langle \vec{p} \alpha' | \vec{p}^0 \alpha^0 \rangle + [\langle \vec{p} \alpha' | H_1 | \vec{p}^0 \alpha^0 \rangle + \sum_{k'} \langle \vec{p} \alpha' | H_1 | k' \rangle \langle k' | H' \rangle] \times \times \left\{ \frac{1}{H'_p - H_p} - i\pi \delta(H'_p - H_p) \right\}, \quad (196)$$

pa je diferencijalni udarni presjek

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2 h^2 P' H_p^0 H'_p}{c^4 P^0} |\langle \vec{p}' \alpha' | H_1 | \vec{p} \alpha^0 \rangle + \sum_k \langle \vec{p}' \alpha' | H_1 | k' \rangle \langle k' | H' \rangle|^2. \quad (197)$$

Iz prve jednadžbe (193) može se uz pomoć druge (194) eliminirati  $\langle \vec{p} \alpha' | H' \rangle$ , pa se dobiva

$$(H'_0 - E_k - a_k + ib_k) \langle k | H' \rangle = h^{3/2} \langle k | H_1 | \vec{p}^0 \alpha^0 \rangle + \sum_{k+k} \langle k | H' \rangle (a_k - ib_k), \quad (198)$$

(sa zamjenama: za pomak energije  $a_k$  vezanih stanja i širinu rezonancije na polovici maksimuma  $2b_k$ ), gdje je pomak energije vezanih stanja:

$$a_k = \sum_{\alpha'} \int |\langle k | H_1 | \vec{p} \alpha' \rangle|^2 d^3 \vec{p} \frac{1}{H'_p - H_p}, \quad (199)$$

a poluširina rezonancije na polovici maksimuma

$$b_k = \pi \sum_{\alpha'} P' H_p^0 \frac{1}{c^2} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |\langle k | H_1 | P' \omega x \alpha' \rangle|^2 \sin \omega d\omega dx. \quad (200)$$

Nepravi integral  $a_k$  treba shvatiti u smislu glavne vrijednosti integrala, pa mu glavni doprinos dolazi od singulariteta.

Obje veličine su realne, a  $b_k$  je pozitivna u skladu s definicijom. Pojave dodatnih realnih članova  $a_k$  i  $b_k$  neposredan su odraz kompleksnog karaktera rješenja  $\langle \vec{p} \alpha' | H' \rangle$ .

Integracija u izrazu za  $b_k$  odnosi se na smjerove izlaznih čestica, a zbrajanje na sva moguća konačna stanja mete.

Kao i za disperzijsko raspršenje, diferencijalni udarni presjek za rezonantno raspršenje osim rezonantnog člana ima i direktni i njihove interferentne članove. Za  $H'_0 \neq E_k$  rezonantni član prelazi u disperzijski.

Kad je energija projektila vrlo blizu energije jednog od vezanih (složenih) stanja projektila i mete, doprinos se direktnog raspršenja može zanemariti. Ako su nadalje rezonancije uske i dobro razlučene, može se zanemariti i doprinos od ostalih rezonancija, pa je diferencijalni udarni presjek

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2 h^2 H_p^0 H'_p P'}{c^4 P^0} \frac{|\langle \vec{p}' \alpha' | H_1 | k \rangle|^2 |\langle k | H_1 | \vec{p}^0 \alpha^0 \rangle|^2}{(H'_0 - E_k - a_k)^2 + b_k^2} = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{W_E W_A}{(H'_0 - E_k - a_k)^2 + b_k^2}. \quad (201)$$

Integrirajući po svim kutovima izlazne čestice i zbrajajući po svim konačnim stanjima mete, totalni je udarni presjek kao funkcija energije projektila i početnog stanja mete (177)  $H'_0$

$$\sigma = \sum_{\alpha'} \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \frac{4\pi h^2 H_p^0}{c^2 P^0} \frac{b_k |\langle k | H_1 | \vec{p}^0 \alpha^0 \rangle|^2}{(H'_0 - E_k - a_k)^2 + b_k^2} = \frac{b_k W_A / \pi}{(H'_0 - E_k - a_k)^2 + b_k^2}. \quad (202)$$

Udarni presjek za rezonantno raspršenje oko  $H'_0 \approx E_k + a_k$  ima izraziti maksimum, pa je broj raspršenih zapravo jednak broju apsorbiranih čestica, te se govori o apsorpcijskoj liniji širine  $2b_k = \Gamma_k$  na polovici maksimuma. Nadalje, očekuje se da će  $b_k$  biti povezano s vremenom trajanja rezonantnog stanja relacijom  $\tau_k = \hbar/(2b_k)$ , u smislu relacija neodređenosti (82), ili s ukupnom vjerovatnošću prijelaza, integriranom po kutovima izlazne čestice i zbrojenom po svim mogućim konačnim stanjima mete, koja iznosi  $W_k = 2b_k/\hbar$  ili  $\Gamma_k/\hbar$ .

Integrirajući totalni udarni presjek (202) preko svih energija  $H'_0$ , dobiva se udarni presjek za apsorpciju (pri čemu je zanemarena energetska ovisnost veličina u brojniku i nazivniku)

$$\sigma_A = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma dH'_0 = \frac{4\pi^2 h^2 H_p^0}{c^2 P^0} |\langle k | H_1 | \vec{p}^0 \alpha^0 \rangle|^2 = W_A(k, \vec{p}^0 \alpha^0), \quad (203)$$

što zaista odgovara vjerovatnosti apsorpcije u jedinici vremena, ako upadna struja sadrži jednu česticu na jedinicu površine, jedinicu vremena i jedinicu energije. Apsorpcija se događa iz početnog stanja mete  $|\alpha^0\rangle$  u vezano (složeno) stanje mete i projektila. Svi procesi apsorpcije su rezonantnog karaktera, a energija se održava.

Integrirajući diferencijalni udarni presjek po energijama  $H'_0$ , dobiva se integral

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\sigma}{d\Omega} dH'_0 = \\ & = \frac{4\pi^2 h^2 H_p^0 H'_p P'}{c^4 P^0} \frac{\pi}{b_k} |\langle \vec{p}' \alpha' | H_1 | k \rangle|^2 |\langle k | H_1 | \vec{p}^0 \alpha^0 \rangle|^2 = \\ & = \frac{W_E W_A}{W_k}, \end{aligned} \quad (204)$$

koji je jednak umnošku vjerovatnosti apsorpcije i emisije podijeljenom ukupnom vjerovatnošću emisije.

Vjerovatnost emisije iz vezanog (složenog) stanja čestice (fotona) s prijelazom mete u stanje  $|\alpha'\rangle$  zadana je relacijom

$$\begin{aligned} W_E(\vec{p}' \alpha', k) &= \frac{2\pi H_p^0 P'}{\hbar c^2} |\langle \vec{p}' \alpha' | H_1 | k \rangle|^2; \\ \frac{P' H'_p}{c^2} &= P'^2 \frac{dP'}{dH'_p} = \varrho[H'_p(P')]; \\ \sum_{\alpha'} W_E \sin \omega' d\omega' dx' &= \frac{2}{\hbar} b_k = W_k, \end{aligned} \quad (205)$$

gdje su  $\omega'$  i  $x'$  polarni kutovi emitiranog zračenja ili čestice.

To je, zapravo, vjerovatnost emisije čestice u jedinici vremena u jedinični prostorni kut uz istodobni prijelaz mete u stanje  $|\alpha'\rangle$ .

Ako se rezonantno raspršenje odvija preko najnižeg rezonantnog stanja, raspršeno će zračenje (čestice) sačuvati sve karakteristike upadnog zračenja (polarizaciju, energiju), samo će promijeniti smjer, što se vidi iz simetrije vjerovatnosti za emisiju i apsorpciju. Ta se okolnost iskorištava kod Mössbauerova efekta optičkog pumpanja.

Rezonantni procesi odvijaju se u dva koraka, a za svaki od njih posebno ispunjen je zakon o održanju energije. Ako se izlazna čestica razlikuje od upadne, takvi se procesi zovu reakcije. Ne samo meta nego i projektil može biti složeni sustav (s pobudjenim stanjima), pa će osim geometrije matrični elementi odraziti i složenost dinamičkih mogućnosti.

Povjesno su ova razmatranja potekla od lorda Rayleigha (1894), koji je razmatrao raspršenje zvučnih i svjetlosnih valova na malim nehomogenostima. E. Schrödinger (1926), M. Born (1926) i P. A. M. Dirac (1927) prilagodili su metode klasičnog računa smetnje problemima kvantne fizike. Rezonantna stanja u vezi s  $\alpha$ -raspadom promatrao je G. Gamow (1928) te nešto općenitije V. Weisskopf i E. Wigner (1930).

Dosadašnja izlaganja temelje se uglavnom na radovima P. A. M. Diraca (1927, 1947), a veza sa sličnim stacionarnim, B. A. Lippmann i J. Schwinger (1950), i nestacionarnim razmatranjima, W. Heisenberg (1943), dobiva se pomoću relacije

$$\begin{aligned} \frac{P}{H'_p - H_p} - i\pi\delta(H'_p - H_p) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{H'_p - H_p + i\epsilon} = \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1 - \exp i(H'_p - H_p)t/\hbar}{H'_p - H_p} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty \exp \frac{i(H'_p - H_p)t}{\hbar} dt. \end{aligned} \quad (206)$$

**Vremenski ovisna smetnja.** Dosadašnja razmatranja odnosila su se na promjene stacionarnih stanja atoma u statičkim položajima i moguće promjene stanja mete i projektila u sudarima mjerjenih vrlo daleko od mjesta događaja. Oba su modela stacionarna, jer vrijeme ne uključuju izravno. Raspodjeli energije, impulsu i impulsu vrtne na sudionike procesa posvećeno je najviše pažnje. Prostorno-vremensko odvijanje procesa zanimljivo je ako se, npr., zračenje nalazi u ravnoteži s izvorima kao pri zračenju crnog tijela ili pri vremenskoj diskriminaciji procesa.

Ako je statičko vanjsko polje dovoljno jako, ono će pobuditi i prijelaze. Prijelaze će, naravno, pobuditi i vremenski ovisnu smetnju. Za razmatranje prijelaznih vjerovatnosti prikladno je poslužiti se vremenski ovisnom Schrödingerovom jednadžbom za valnu funkciju ili ekvivalentnim unitarnim operatorom vremenske evolucije. Naime, ako je vektor stanja  $|at_0\rangle$  u trenutku  $t = t_0$ , nakon vremena  $t$  bit će  $|at\rangle$ . Schrödingerova je diferencijalna jednadžba linearna, pa su ta dva stanja povezana unitarnim operatorom evolucije koji zadovoljava diferencijalnu jednadžbu

$$|at\rangle = T(t, t_0)|at_0\rangle; \quad i\hbar \frac{d}{dt} T(t, t_0) = H(t)T(t, t_0) \quad (207)$$

uz  $T(t_0, t_0) = 1$ .

Ako se vremenski ovisni hamiltonijan može podijeliti u vremenski neovisni nesmetani dio  $H_0$  i vremenski ovisnu smetnju  $\lambda H_1(t)$ , prikladno je uesti operator  $U_0$  (analogon od  $S_0$ ) za nesmetani dio, tako da se za  $(U_0^{-1}T) = U(t, t_0)$  dobiva diferencijalna jednadžba

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = \lambda U_0^{-1} H_1(t) U_0 U(t, t_0) \quad (208)$$

uz  $U_0(t, t_0) = \exp[-iH_0(t-t_0)/\hbar]$ .

$U_0^{-1}$  transformira vremenski ovisni vektor stanja slobodnog sustava u njegovu početnu vrijednost, pa je u tom sustavu u smetnji ostala samo specifična vremenska ovisnost za smetnju. To je prikaz međudjelovanja (P. A. M. Dirac, 1927).

Diferencijalna jednadžba za  $(U_0^{-1}T)$  ne može se strogo riješiti pa se opet pribjegava iteraciji  $[U_0^{-1}(t_0, t_0)T(t_0, t_0) = 1 = U(t_0, t_0)]$ :

$$U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \lambda \int_{t_0}^t U_0^{-1}(t') H_1(t') U_0(t) dt \quad (209a)$$

uz  $U(t, t_0) = 1 + \lambda(U_0^{-1} U_1) + \lambda^2(U_0^{-1} U_2) + \dots$

Skupljajući članove istog reda u  $\lambda$ , dobiva se ( $t' < t''$ ):

$$U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \lambda \int_{t_0}^t U_0^{-1}(t') H_1(t') U_0(t) dt' - \frac{1}{\hbar^2} \lambda^2 \int_{t_0}^t U_0^{-1}(t') H_1(t') U_0(t') dt' \int_{t_0}^{t'} U_0^{-1}(t'') H_1(t'') U_0(t'') dt'' + \dots \quad (209b)$$

Operator vremenske evolucije često se definira i izrazom

$$U(t, t_0) = \exp \frac{i H_0 t}{\hbar} T(t, t_0) \exp \frac{-i H_0 t_0}{\hbar}, \quad (210)$$

što je ekvivalentno s već spomenutom definicijom (208).

Ako se sa  $|\alpha'\rangle$  označi početno (vremenski neovisno) stanje slobodnog sustava, npr. atoma i zračenja, a to je ujedno i početno stanje hamiltonijana  $H$ , jer smetnja počinje djelovati tek u trenutku  $t = t_0$ , nakon vremena  $t - t_0$  dobiva se novo stanju, kao što i mora biti.

$$U(t, t_0)|\alpha'\rangle; \quad \langle \alpha''| U(t, t_0) |\alpha'\rangle; \\ P(\alpha', \alpha'') = |\langle \alpha''| U | \alpha' \rangle|^2. \quad (211)$$

To je vjerojatnost prijelaza sustava iz početnog stanja  $|\alpha'\rangle$  u konačno  $|\alpha''\rangle$ , u vremenu  $t_0 \rightarrow t$  uz  $\alpha' \neq \alpha''$ . To može značiti da se kvant svjetlosti apsorbira ili emitira iz zračenja (određene gustoće), a atom iz nižeg (osnovnog) prijeđe u više ili iz višeg u niže stanje pod utjecajem međudjelovanja (prisilna apsorpcija ili prisilna emisija). Energija, impuls i impuls vrtnje početnog i konačnog stanja moraju biti jednaki. Da ne dođe do zabune,  $|\alpha'\rangle$  su sada slobodna i vezana stanja atoma i zračenja.

Vjerojatnost prijelaza je simetrična u početnom i konačnom stanju, kao što i mora biti.

Budući da je operator  $U_0$  unitaran, prijelazna vjerojatnost je ista za operator  $U$  i  $T$  tako da do drugog reda iznosi

$$P(\alpha', \alpha'') = |\langle \alpha''| T | \alpha' \rangle|^2 = |\langle \alpha''| U | \alpha' \rangle|^2 = \\ = \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t \exp \frac{i(H'_0 - H'_0)(t' - t_0)}{\hbar} dt' \langle \alpha''| H_1(t') | \alpha' \rangle - \right. \\ \left. - \frac{i\lambda}{\hbar} \int_{t_0}^t \exp \frac{i(H'_0 - H''_0)(t' - t_0)}{\hbar} \sum_{\substack{\alpha''' \\ \neq \alpha' \\ \neq \alpha''}} \langle \alpha''| H_1(t') | \alpha''' \rangle dt' \times \right. \\ \left. \times \int_{t_0}^t \langle \alpha'''| H_1(t'') | \alpha' \rangle \exp \frac{i(H''_0 - H'_0)(t'' - t_0)}{\hbar} dt'' \right|^2. \quad (212)$$

Osim direktnih prijelaza (kao i za raspršenje), pojavit će se i prijelazi nove kategorije za koje se kaže da slijede preko međustanja. Najprije sustav iz početnog stanja  $|\alpha'\rangle$  kao da prelazi u jedno od mogućih međustanja iz potpunog sustava stanja  $|\alpha''\rangle$ , a zatim u konačno stanje  $|\alpha'''\rangle$ . U eksperimentu za određivanje prijelazne vjerojatnosti, od časa  $t_0$  do časa  $t$ , mjeri se doprinos obaju članova i njihova moguća interferencija. Ako međustanje ima znatnije vrijeme trajanja, nakon dužih vremena dominirat će doprinos drugog člana.

Neka se atom s dipolnim momentom  $-\vec{p}$  nalazi u vremenski promjenljivom vanjskom električnom polju  $\vec{E}(t)$ , koje ima valnu duljinu (dominantnih Fourierovih komponenata) mnogo veću od promjera atoma i amplitudu gotovo konstantnu na području atoma. Pri tom je zanemarena magnetska komponenta zračenja. Neka je nadalje električno polje zračenja linearno polarizirano u smjeru dipolnog momenta atoma. Uz te uvjete vremenski integrali imaju znatniju vrijednost samo ako Fourierov razvoj

$E(t')$  po frekvencijama  $\omega'$  sadrži komponente bliske  $\hbar\omega = H''_0 - H'_0$ , što je, zapravo, Bohrov uvjet za emisiju i apsorpciju svjetlosti. Tako se dobiva

$$|\langle \alpha''| p | \alpha' \rangle| \int_{t_0}^t \exp i\omega'(t' - t_0) E(t') dt'^2 = \\ = |\langle \alpha''| p | \alpha' \rangle|^2 |E(\omega')|^2 (2\pi)^2, \quad (213)$$

gdje je  $E(\omega')$  Fourierova komponenta zračenja povezana u klasičnoj elektrodinamici s tokom energije kroz jediničnu plohu po jedinici frekvencije  $\epsilon_v = 2\pi c |\vec{E}(\omega')|^2$ .

Kad su zadane smetnje, vremenski se integrali mogu izračunati, a ako smetnja ne ovisi o vremenu ili ako je periodička funkcija vremena, račun je jednostavan i približno daje

$$P(\alpha', \alpha'') = 2 \left| \langle \alpha''| H_1 | \alpha' \rangle - \sum_{\alpha''' \neq \alpha', \alpha''} \frac{\langle \alpha''| H_1 | \alpha''' \rangle \langle \alpha'''| H_1 | \alpha' \rangle}{H''_0 - H'_0} \right|^2 \times \\ \times \frac{1 - \cos[(H''_0 - H'_0)(t - t_0)/\hbar]}{(H''_0 - H'_0)^2}. \quad (214)$$

Vremenska integracija daje znatnije doprinose za  $H''_0 \approx H'_0$ , pa je eksponencijalna funkcija sa  $H''_0 - H'_0$  zanemarena.

Faktor na kraju relacije (214) može se izraziti, za duža vremena ( $t - t_0$ ), pomoću delta funkcije:

$$\frac{1 - \cos[(H''_0 - H'_0)(t - t_0)/\hbar]}{(H''_0 - H'_0)^2} = \frac{(t - t_0)\pi}{\hbar} \delta(H''_0 - H'_0),$$

pa se vidi da su energija atoma i zračenja (slobodnog hamiltonijana) početnog i konačnog stanja vrlo blizu (zakon o održanju energije).

**Kontinuirana stanja.** Početna i konačna stanja atoma i zračenja nemaju samo diskretna nego i kontinuirana stanja (što se vidi iz razmatranja raspršenja). Ako se uzme da osim kontinuirane energije konačnog stanja gustoće  $\rho(H'_0)$  stanje  $|\alpha'\rangle$  ima i dodatnih stanja diskretnog i kontinuiranog kvantnog broja  $\beta''$ ,  $|\alpha'\rangle = \langle H''_0 | \beta'' |$ , integracijom po energiji se dobiva [vidi (205)]

$$W_E(H'_0 | \beta'', \alpha') = \int P(\alpha', \alpha'') \rho(H'_0) dH'_0 / (t - t_0) = \\ = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle H'_0 | \beta'' | H_1 | \alpha' \rangle - \sum_{\alpha''' \neq \alpha', \alpha''} \frac{\langle H'_0 | \beta'' | H_1 | \alpha''' \rangle \langle \alpha''' | H_1 | \alpha' \rangle}{H''_0 - H'_0} \right|^2 \rho(H'_0). \quad (215)$$

Naravno da je  $H'_0 = H''_0$ , a  $\rho(H'_0) = \rho(H''_0)$  broj je konačnih stanja za interval energije. Tako se izraz za  $W_E$  može protumačiti kao vjerojatnost da u jedinici vremena pod utjecajem smetnje sustav prijeđe iz određenog početnog stanja  $|\alpha'\rangle$  s energijom  $H'_0$  u jedno od mogućih konačnih stanja iz okoliša energije  $H'_0$ . Ako je smetnja harmonička, kružne frekvencije  $\omega$ , tada je  $H''_0 - H'_0 \rightarrow (H''_0 - H'_0 \pm \hbar\omega)$  i  $\rho(H'_0) \rightarrow \rho(\omega)$ .  $\rho(v) dv d\Omega = (v^2/c^3) dv d\Omega$  broj oscilatora određene polarizacije, u jedinici volumena, u prostornom kutu  $d\Omega$  i u intervalu frekvencije  $dv$ . Zbrajajući po polarizacijama i integrirajući po kutovima, dobiva se  $8\pi\rho(v) = 8\pi v^2/c^3$ . Vidi (223) i (30).

Veza  $W_E(H'_0 | \beta'', \alpha')$  (215) i  $W_E(\vec{p}' | \alpha', k)$  (205) može se uspostaviti ako se izraze istim prikazom. Identificirajući početna stanja  $|\alpha'\rangle = |\vec{p}\rangle$  i stanje mete u konačnom stanju, vidi se da je razlika samo u prikazu stanja raspršenog projektila ili emitirane čestice, koja su predstavljena sa  $|\vec{p}'\rangle$  i  $|H'_p, \omega', \chi'\rangle$  i  $\rho(H'_0) = 1$ . Veza je dvaju prikaza  $|H'_p, \omega', \chi'\rangle \rightarrow [(dP'/dH'_p) P'^2 \sin \omega']^{1/2} |\vec{p}'\rangle$ .

Služeći se izrazima za matrične elemente (146), (147), (148), (149a) i (149b), za vjerojatnost emisije jednog fotona u jedinični prostorni kut (oko  $\vec{p}'$ ) u jedinici vremena uz skok atoma iz stanja  $|\alpha^0\rangle$  u stanje  $|\alpha'\rangle$  može se pisati za spontanu emisiju

$$W_E(\vec{p}' | \alpha', \alpha^0) = \frac{(2\pi v)^3}{hc^3} |\langle \alpha' | e r_{\vec{l}} | \alpha^0 \rangle|^2; \\ -v(\alpha^0, \alpha') = \frac{H_s(\alpha') - H_s(\alpha^0)}{h}, \quad (216)$$

gdje je  $e r_{\vec{l}} = e \vec{l}^T$  projekcija vektora dipolnog momenta u

smjeru polarizacije fotona;  $v(\alpha', \alpha')$  je frekvencija emitiranog zračenja.

Množeći vjerojatnost sa  $h\nu$ , dobiva se ukupna emitirana energija za određenu polarizaciju. Zbrajajući po dva nezavisna smjera polarizacije i integrirajući po prostornim kutovima, dobiva se

$$\begin{aligned} \int \sum_{\vec{r}} W_E(\vec{p}, \alpha', \alpha^0) d\Omega' \cdot h\nu &= \int_0^\pi \frac{\omega^4}{c^3} |\langle \alpha' | e\vec{r} | \alpha^0 \rangle|^2 \sin^3 \theta d\theta = \\ &= \frac{4}{3} \frac{\omega^4}{c^3} |\langle \alpha' | e\vec{r} | \alpha^0 \rangle|^2, \end{aligned} \quad (217)$$

što se podudara s izrazom za spontanu emisiju izvedenom na temelju principa korespondencije, tako da se Fourierov transformat dipolnog momenta zamjeni matričnim elementom (35).

**Vjerojatnost apsorpcije.** Ako upadni snop fotona sadrži jedan foton u jedinici vremena kroz jedinicu površine na jedinicu energije, vjerojatnost apsorpcije iznosi (203) i (149a)

$$W_A(\alpha', \vec{p}^0, \alpha^0) = \frac{8\pi^3 v}{c} |\langle \alpha' | e\vec{r} | \alpha^0 \rangle|^2. \quad (218)$$

Isti rezultat izlazi i iz jednostavnog semiklasičnog razmatranja apsorpcije ako se  $\varepsilon_v = h\nu$  zamjeni energijom jednog fotona (213).

Diferencijalni je udarni presjek za direktno raspršenje zapravo isti kao u klasičnoj teoriji i predstavlja samo elastično raspršenje fotona na slobodnim elektronima:

$$\frac{e^4}{m^2 c^4} (\vec{l}' \vec{l}^0)^2 = \frac{d\sigma}{d\Omega},$$

jer se stanje mete i projektila ne mijenja. Osim spomenutog dva su člana simetrična u indeksima početnog i konačnog stanja koji doprinose disperziji. Jedan je klasične, a drugi čisto kvantne prirode (negativna apsorpcija).

Uvrštavajući iste matrične elemente u diferencijalni udarni presjek za disperziju (195), dobiva se

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{e^4 v'}{h^2 c^4 v_0} \left| \frac{h}{m} (\vec{l}' \vec{l}^0) \delta_{\alpha', \alpha^0} + \sum_{\alpha''} \left\{ \frac{\langle \alpha' | \frac{d}{dt} r_{\vec{l}'} | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \frac{d}{dt} r_{\vec{l}^0} | \alpha^0 \rangle}{v^0 - v(\alpha'', \alpha^0)} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\langle \alpha' | \frac{d}{dt} r_{\vec{l}^0} | \alpha'' \rangle \langle \alpha'' | \frac{d}{dt} r_{\vec{l}'} | \alpha^0 \rangle}{v' + v(\alpha'', \alpha^0)} \right\} \right|^2 = \frac{(2\pi e)^4}{h^2 c^4} v^0 v'^3 \cdot \\ &\quad \cdot \left| \sum_{\alpha''} \left\{ \frac{\langle \alpha' | r_{\vec{l}'} | \alpha'' \rangle \langle \alpha'' | r_{\vec{l}^0} | \alpha^0 \rangle}{v^0 - v(\alpha'', \alpha^0)} - \frac{\langle \alpha' | r_{\vec{l}^0} | \alpha'' \rangle \langle \alpha'' | r_{\vec{l}'} | \alpha^0 \rangle}{v' + v(\alpha'', \alpha^0)} \right\} \right|^2, \end{aligned} \quad (219)$$

uz  $H'_0 - E_k = h\nu^0 + H_s(\alpha^0) - H_s(\alpha'') = h[v_0 - v(\alpha'', \alpha^0)]$  i  $H'_0 - E_k = -h[v' + v(\alpha'', \alpha^0)]$ .

To vrijedi za dvostepene prijelaze u kojima emisija slijedi apsorpciju i obratno.  $v_0$  je upadna,  $v'$  raspršena frekvencija, a  $v(\alpha', \alpha^0)$  frekvencija međustanja. Prvi član u (219) odgovara direktnom raspršenju, a drugi je normalan član ili koherentni dio disperzije, jer za  $v' = v_0$  ima klasični analogon (elastično raspršenje). U trećem su članu iskorištene relacije  $\langle k | H_1 | \vec{p}^0, \alpha^0 \rangle = \langle \vec{p}' | \alpha'' | H_1 | \alpha^0 \rangle$  i  $\langle \vec{p}' | \alpha'' | H_1 | k \rangle = \langle \alpha'' | H_1 | \vec{p}^0 | \alpha' \rangle$ , jer se foton prvo emitira na račun energije atoma, a onda apsorbira (negativna apsorpcija, prisilna emisija), što je tipičan kvantni efekt i nema klasičnog analogona. Od prve formule na drugu prelazi se uz upotrebu pravila komutacije, što omogućuje pisanje obaju članova u kompaktnom obliku. To je formula za disperziju koju su H. A. Kramers i W. Heisenberg (1924) dobili na temelju principa korespondencije. Kompaktan izraz svjedoči o konzistentnosti aproksimacije.

Promjenu frekvencije svjetlosti pri disperziji otkrili su G. Landsberg i L. Mandelstam na čvrstom stanju, a C. V. Raman i K. S. Krishnan u tekućim otopinama (1928).

**Statistički operator.** Do sada su razmatrane uglavnom pojave kojim su stanja (početno, konačno itd.) potpuno određena kvantnim brojevima. U analogiji s klasičnom statistikom za mnoštvo čestica može se, doduše samo formalno, uvesti statistički operator  $\varrho$  s pozitivnim svojstvenim vrijednostima  $\varrho'$ :

$$\begin{aligned} \varrho &= \sum_m |m\rangle P_m \langle m|; \quad \varrho' \langle \varrho' | \varrho' \rangle = \varrho' | \varrho' \rangle; \\ \varrho' \langle \varrho' | \varrho' \rangle &= \sum_m P_m |\langle m | \varrho' \rangle|^2, \end{aligned} \quad (220)$$

koji zadovoljava diferencijalnu jednadžbu  $i\hbar \frac{d\varrho}{dt} = H\varrho - \varrho H$  i ima dijagonalne matrične elemente,  $\langle m | \varrho | m \rangle = P_m = |C_m|^2$ ,  $\sum_m P_m = 1$ . Ovdje je  $|m\rangle$  potpuni skup mogućih kvantnomehaničkih stanja, a  $P_m$  vjerojatnost s kojom su pojedina stanja zaposjednuta i koja ovisi o vanjskim uvjetima (ona je do sada označavana sa  $|C_m|^2$ ). Poznавајући početno stanje (u trenutku  $t_0$ ) statističkog operatora, on je određen diferencijalnom jednadžbom za sva vremena.

Srednja je vrijednost operatora  $\beta$ , s obzirom na čisto stanje,  $\langle m | \beta | m \rangle$ , a za statističku mješavinu može se napisati

$$\begin{aligned} \sum_m P_m \langle m | \beta | m \rangle &= \sum_{m, \xi} P_m \langle m | \xi' \rangle \langle \xi' | \beta | m \rangle = \\ &= \sum_{\xi'} \langle \xi' | \varrho \beta | \xi' \rangle = \text{Tr}(\varrho \beta). \end{aligned} \quad (221)$$

Matrični su elementi statističkog operatora u prikazu poomoću  $|\xi'\rangle$

$$\begin{aligned} \langle \xi' | \varrho | \xi' \rangle &= \sum_m |\langle \xi' | m \rangle|^2 P_m; \\ \sum_{\xi'} \langle \xi' | \varrho | \xi' \rangle &= \sum_m P_m = 1, \end{aligned} \quad (222)$$

a zbroj je dijagonalnih elemenata jednak jedinici ako su stanja  $|\xi'\rangle$  i  $|m\rangle$  normirana na jedinicu.

Ako su stanja  $|\alpha'\rangle$  vremenski promjenljiva, dobiva se

$$\varrho_t = \sum_{\alpha'} U | \alpha' \rangle P_{\alpha'} \langle \alpha' | U^*, \quad \langle \alpha'' | \varrho_t | \alpha'' \rangle = \sum_{\alpha'} P_{\alpha'} P(\alpha', \alpha''),$$

gdje je  $U$  operator vremenske evolucije, pa je vjerojatnost da  $\alpha$  bude u stanju  $|\alpha'\rangle$  ako je sustav u početku bio u mješavini stanja  $|\alpha'\rangle$  s vjerojatnostima  $P_{\alpha'}$ .

Za fotone se može iskoristiti relacija

$$\begin{aligned} \varrho &= \int \langle \vec{p}' | n_{\vec{p}'} \langle \vec{p}' | d^3 \vec{p}' ; \quad \langle \vec{p}' | \varrho | \vec{p}' \rangle = \int \langle \vec{p}' | \vec{p}' \rangle n_{\vec{p}'} \langle \vec{p}' | \vec{p}' \rangle d^3 \vec{p}' = \\ &= \int \frac{n_{\vec{p}'}^2}{h^3} d^3 \vec{p}'; \quad d^3 \vec{p}' = \frac{h^3 v^2}{c^3} dv d\Omega; \quad I_v = n_{\vec{p}'}^2 h v^3 / c^2, \end{aligned} \quad (223)$$

što predstavlja broj fotona u jedinici volumena, prikazan integralom preko impulsnog prostora, pa se  $n_{\vec{p}'}^2 / h^3$  može protumačiti i kao broj fotona u jedinici faznog prostora. Odатle slijedi opći zaključak da je broj fotona u jedinici faznog volumena jednak broju  $n_{\vec{p}'}^2$  u diskretnom stanju podijeljen sa  $h^3$ , pa je element volumena faznog prostora  $h^3$  ekvivalentan diskretnom stanju (zaključak vrijedi i za druge čestice). U relaciji (223)  $d\Omega$  jest element prostornog kuta oko smjera  $\vec{p}'$ .

Raspodjeli fotona  $n_{\vec{p}'}^2 v^2 / c^3$  odgovara intenzitet  $I_v$ , koji predstavlja energiju na jedinicu površine, vremena i frekvencije, i gustoću energije  $n_{\vec{p}'}^2 h v v^2 / c^3$  u jediničnom prostornom kutu i na jedinicu frekvencije.  $I_v$  je intenzitet upadnog zračenja na jedinicu frekvencije.

Faktori  $n_{\vec{p}'}^2 + 1$  i  $n_{\vec{p}'}^2$ , koji se pojavljuju pri emisiji i apsorpciji zračenja, mogu se izraziti i pomoću intenziteta  $I_{\vec{p}'} + h v^3 / c^2 = (n_{\vec{p}'}^2 + 1) h v^3 / c^2$  i  $I_{\vec{p}'} = n_{\vec{p}'}^2 h v^3 / c^2$ . Emisija i apsorpcija pojavljuju se zbog djelovanja upadnog zračenja intenziteta  $I_v$ . Emisija će se, međutim, pojaviti i kad je  $n_{\vec{p}'}^2 = 0$ ; to je tzv. spontana emisija (često se kaže da ona nastaje zbog fluktuacije vakuumskih polja, jer nema realnih kvaliteta koji bi je pobudili). Stimulirana emisija povećava efekt spontane emisije (djeluje koherentno), pa će frekvencija i polarizacija obiju emisija biti jednake. Omjer prisilne i spontane emisije

sije u skladu je s Einsteinovim relacijama  $I_{\nu\gamma} : h\nu^3/c^2$ . Treba napomenuti da se radi o svjetlu određene polarizacije, jediničnom prostornom kutu i intenzitetu, pa nema razlike u odnosu na prije navedene formule (30).

**Veza stacionarnog i nestacionarnog prikaza.** Ako je hamiltonijan zatvorenog sustava  $H$ , postoji jednostavna veza između operatora vremenske evolucije  $T$  i rezolvente  $R$  prema relacijama

$$T(t,0) = \exp(-iHt/\hbar); \quad R(Z) = \frac{1}{H - Z}, \quad (224)$$

gdje je

$$R(Z) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^0 T(t,0) \exp(iZt/\hbar) dt, \quad \text{uz } \operatorname{Im} Z < 0, \quad (225)$$

$$R(Z) = \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty T(t,0) \exp(iZt/\hbar) dt, \quad \text{uz } \operatorname{Im} Z > 0. \quad (226)$$

Odatle se vidi da za duža vremena rezultati vremenskog i stacionarnog pristupa moraju dati isti rezultat. Može se također reći da se vremenski ograničena pojava nakon dužeg vremena proširi na čitav prostor.

**Raspršenja.** Više puta je naglašeno da je velika većina (ako ne i svih) procesa u fizici povezana s raspršenjem. Pri raspršenju pripremljeni projektili (valni paketi) padaju na metu iz područja u kojem nije bilo uzajamnog djelovanja, a nakon raspršenja (reakcija) opet se mijere izlazne čestice (valni paketi) nakon što je prestalo uzajamno djelovanje projektila i mete. Valni se paket može izgraditi iz vremenski ovisnih rješenja u prikazu međudjelovanja (Diracov prikaz  $|at\rangle_D$ ) u kojem se vektor stanja ili valna funkcija vremenski mijenjaju u ritmu smetnje. Valjni paket  $|\psi_D(t)\rangle$  složen iz rješenja  $|at\rangle_D$  za  $t \rightarrow -\infty$  i  $t \rightarrow +\infty$  prelazi u vremenski neovisni valni paket početnog  $|\Phi_i\rangle$  i konačnog  $|\Phi_f\rangle$  stanja slobodne jednadžbe. Prema tome vrijede relacije

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} |\psi_D(t)\rangle = |\Phi_i\rangle \rightarrow |a\rangle; \quad \lim_{t \rightarrow +\infty} |\psi_D(t)\rangle = |\Phi_f\rangle \rightarrow |b\rangle, \quad (227)$$

gdje su  $|a\rangle$  i  $|b\rangle$  rješenja slobodne jednadžbe ravni valovi.

Vjerojatnost da se čestica nađe u konačnom stanju bit će proporcionalna kvadratu matričnog elementa matrice  $S$  (W. Heisenberg, 1943)

$$\lim_{t_2 \rightarrow +\infty} \langle \Phi_f | \psi_D(t_2) \rangle = \lim_{t_2 \rightarrow +\infty} \lim_{t_1 \rightarrow -\infty} \langle \Phi_f | U(t_2, t_1) | \Phi_i \rangle = \langle b | S | a \rangle, \quad (228)$$

koja je granični slučaj operatora vremenske evolucije

$$|\psi_D(t_2)\rangle = U(t_2, t_1)|\psi_D(t_1)\rangle; \quad \lim_{t_2 \rightarrow +\infty} \lim_{t_1 \rightarrow -\infty} U(t_2, t_1) = S. \quad (229)$$

Da se poveže stacionarno i nestacionarno promatranje i da se napišu kompaktne formule za maticu  $S$ , treba uzeti u obzir da je za stacionarni kontinuirani spektar

$$H_0|a\rangle = E_a|a\rangle; \quad H|a^\pm\rangle = E_a|a^\pm\rangle; \quad (230)$$

$$|a^\pm\rangle = |a\rangle + \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{H_1}{E_a - H_0 \pm i\epsilon}|a^\pm\rangle,$$

uz  $\langle b|a\rangle = \delta(b-a)$  i  $\langle a^\pm|b^\pm\rangle = \delta(a-b)$ , a za diskretna, vezana stanja

$$H|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle \text{ uz } \langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta} \text{ i } \langle\beta|a^\pm\rangle = 0. \quad (231)$$

Eksplicitni je oblik operatora vremenske evolucije za nestacionarno stanje

$$U(t, t_0) = \exp \frac{iH_0 t}{\hbar} \exp \frac{-iH(t-t_0)}{\hbar} \exp \frac{-iH_0 t_0}{\hbar}, \quad (232)$$

$H$  i  $H_0$  ne ovise eksplicitno o vremenu.

Veza stacionarnog i nestacionarnog promatranja dobiva se iz relacije

$$|\psi_D(0)\rangle = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} U(0, t_0)|\psi_D(t_0)\rangle = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} U(0, t_0)|\Phi_i\rangle = |a^+\rangle, \quad (233)$$

ili iz relacija

$$\lim_{t_0 \rightarrow -\infty} U(0, t_0)|a\rangle = |a^+\rangle; \quad \lim_{t_0 \rightarrow +\infty} U(0, t_0)|a\rangle = |a^-\rangle. \quad (234)$$

Rješenje vremenski ovisne Schrödingerove diferencijalne jednadžbe u prikazu međudjelovanja u času  $t = 0$  povezano je s izlaznim  $|a^+\rangle$  i ulaznim  $|a^-\rangle$ -rješenjima stacionarnog problema.

Račun je proveden razlaganjem valnog paketa  $|\Phi_i\rangle$  po rješenjima  $|a\rangle$  slobodnog hamiltonijana  $H_0$ , a zatim stanja  $|a\rangle$  po potpunom sustavu rješenja  $|c^+\rangle$  i  $|\beta\rangle$  ukupnog hamiltonijana  $H$ . Pri tom su za slobodna i vezana stanja upotrijebljene relacije koje slijede iz (230) i (231)

$$\langle c^+|a\rangle = \delta(c-a) + \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\langle c^+|H_1|a\rangle}{E_c - E_a - i\epsilon}; \quad \langle \beta|a\rangle = \frac{\langle \beta|H_1|a\rangle}{E_\beta - E_a}. \quad (235)$$

Zbog toga što je

$$\lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \frac{\exp[i(E_c - E_a)t_0/\hbar]}{E_c - E_a - i\epsilon} = 0;$$

$$\lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \int \exp[i(E_\beta - E_a)t_0/\hbar] f(E_a) dE_a = 0, \quad (236)$$

ostaje doprinos samo prvog člana neprekidnog spektra. Spektar se vezanih i slobodnih stanja ne prekriva, pa ako je  $f(E_a)$  regularna funkcija od  $E_a$ , tako da je integral za  $t_0 \rightarrow \pm\infty$  u redefiniranom smislu Riemann-Lebesgueova integrala jednak nuli.

Za matrične elemente matrice  $S$  može se napisati

$$\begin{aligned} \langle b|S|a\rangle &= \lim_{t_2 \rightarrow +\infty} \lim_{t_1 \rightarrow -\infty} \langle b|U(t_2, 0)U(0, t_1)|a\rangle = \langle b^-|a^+\rangle = \\ &= \lim_{t_2 \rightarrow \infty} \exp[i(E_b - E_a)t_2/\hbar] \langle b|a^+\rangle = \\ &= \delta(a-b) - 2\pi i \delta(E_a - E_b) \langle b|R|a^+\rangle. \end{aligned} \quad (237)$$

Pri tom su upotrijebjeni izrazi

$$\lim_{t_2 \rightarrow +\infty} \frac{\exp[i(E_b - E_a)t_2/\hbar]}{E_b - E_a - i\epsilon} = 2\pi i \delta(E_b - E_a) \quad (238)$$

$$\langle b|R|a^+\rangle = \langle b|H_1|a^+\rangle = \langle b|H_1|a\rangle + \sum_c \frac{\langle b|H_1|c\rangle \langle c|R|a^+\rangle}{E_a - E_c + i\epsilon},$$

pa se vidi da su matrični elementi matrice  $S$  povezani s matričnim elementima matrice  $R$  koji se, kao i prije, mogu izračunati iteracijom.

Sada se može definirati i prijelazna vjerojatnost da sustav iz stanja  $|a\rangle$  priđe u jedinicu vremena u stanje  $|b\rangle$ , pa je

$$\begin{aligned} W(a, b) &= \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \frac{d}{dt} |\langle b|U(t, t_0)|a\rangle|^2 = \\ &= \frac{2}{\hbar} \delta(b-a) \operatorname{Im} \langle b|R|a^+\rangle + \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_a - E_b) |\langle b|R|a^+\rangle|^2. \end{aligned} \quad (239)$$

Veza s udarnim presjekom (za  $a \neq b$ ) određena je izrazom

$$\sigma_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\delta(E_a - E_b) |\langle b|R|a^+\rangle|^2}{|\vec{j}_{\text{inc}}|}. \quad (240)$$

Osim ulaznih i izlaznih valova, mogu se promatrati i stojni valovi koji zadovoljavaju jednadžbu

$$|a'\rangle = |a\rangle + P \frac{1}{E_a - H_0} H_1 |a'\rangle; \quad \langle b|H_1|a'\rangle = \langle b|K|a'\rangle. \quad (241)$$

Jednadžba se može riješiti iteracijom. Novo uvedena matrica  $K$  povezana je s matricom  $R$  relacijom

$$\langle b|R|a^\pm\rangle = \langle b|K|a'\rangle \mp i\pi \sum_c \delta(E_a - E_c) \langle b|H_1|c\rangle \langle c|R|a^\pm\rangle. \quad (242)$$

Isti se rezultat za maticu  $S$  (228), (229) i (237) mogao dobiti i direktnom integracijom razvoja operatora vremenske evolucije

(209b), služeći se koncepcijom adijabatskog uključivanja i isključivanja međudjelovanja za  $t \rightarrow \pm \infty$ . To se postiže zamjenom  $H_1(t) \rightarrow H_1(t)e^{-\epsilon|t|}$  sa  $\epsilon > 0$ .

Često je za centralnosimetrična međudjelovanja upotrijebljeno sferični prikaz da bi se istakla ovisnost o kutu raspršenja izlazne čestice. Osim kuta izlazne čestice, u račun se uključuje i fazni pomak  $\delta_l(k)$  za pojedine parcijalne valove kao mjerilo odstupanja pravog stacionarnog rješenja radikalne Schrödingerove jednadžbe od ponašanja upadnog ravnog vala za velike vrijednosti od  $r$ . Taj uvjet daje

$$\sum_{l=0}^{\infty} C_l e^{i\delta_l} \frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{kr} P_l(\cos \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)i^l \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} P_l(\cos \theta) + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (243)$$

gdje su  $P_l(\cos \theta)$  Legendreovi polinomi. Na lijevoj je strani stacionarno rješenje valne jednadžbe za veliki  $r$ , uz pretpostavku da međudjelovanje iščezava brže od  $1/r$  za  $r \rightarrow \infty$ , a na desnoj je strani razvoj upadnog ravnog vala i izlazni kuglasti val.

Usporednom članova uz  $e^{ikr}$  i  $e^{-ikr}$  za amplitudu raspršenja i konstantu  $C_l$  dobiva se

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta); \quad C_l = (2l+1)i^l. \quad (244)$$

Diferencijalni je udarni presjek

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) \right|^2, \quad (245)$$

pa se vidi da sadrži i interferentne članove pojedinih parcijalnih valova.

Integrirajući po kutovima, izlazi

$$\sigma = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sigma(\theta) \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (246)$$

To je, naravno, formalno rješenje, jer fazni pomak ostaje nepoznata veličina sve dok se ne nađe asimptotsko ponašanje stvarnog rješenja.

Asimptotski oblik rješenja (243) može se pisati

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)i^{l+1} \frac{1}{2kr} \left\{ \exp \left[ -i \left( kr - \frac{1}{2} l \pi \right) \right] - \exp \left[ 2i\delta_l \exp \left[ i \left( kr - \frac{1}{2} l \pi \right) \right] \right] \right\} P_l(\cos \theta), \quad (247)$$

iz kojeg se vidi da za  $\delta_l = 0$  rješenje prelazi u ravni val i da nema raspršenja. Nadalje se vidi da je stacionarno rješenje napisano u obliku linearne kombinacije ulaznih i izlaznih sferičnih valova, koja su bila označena sa  $\langle \vec{r} | a^{\pm} \rangle$ . Dijagonalni element matrice  $S$  povezan je s faznim pomakom, a fazni pomaci s interakcijom prema izrazima

$$S_l(k) = \exp[2i\delta_l(k)]; \quad \exp(i\delta_l) \sin \delta_l = -k \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^a j_l(kr) H_1(r) \langle rl |^+ \rangle dr,$$

gdje je  $j_l$  sferična Besselova funkcija,  $\langle rl |^+ \rangle$  radikalna funkcija od (243).

Totalni fazni pomak  $\delta_l$  za  $l$ -ti parcijalni val može se rastaviti na fazni pomak za potencijalno  $\delta_l^P$  i za rezonantno raspršenje  $\delta_l^R$ , pa su matrice i amplitude raspršenja

$$S_l = \exp(2i\delta_l) = \exp[2i(\delta_l^P + \delta_l^R)] = S_l^P \cdot S_l^R \quad (248)$$

$$1 - S_l = 1 - S_l^P + \exp(2i\delta_l^P)(1 - S_l^R) = S_l^P(A_l^P + A_l^R)$$

uz  $A_l^P = \exp(-2i\delta_l^P) - 1$  i  $A_l^R = 1 - S_l^R$ .

Dva su uobičajena načina da se fazni pomaci i matrični elementi matrice raspršenja povežu s rezonantnim parametrima

energije  $E_k + a = E_r$  (199) i širine stanja  $b = \Gamma/2$  (200). Prvi iskoristava opće analitičko svojstvo matrice raspršenja kao funkcije faznih pomaka koji ovise o valnom vektoru ili energiji u ravnini  $k$  ili  $E$ , pa ne ovise o detaljima modela. Drugi način pretpostavlja konačan doseg i prestajanje uzajamnog djelovanja projektila i mete na udaljenosti  $R$  od središta raspršenja. Zbog neprekinitosti logaritamske derivacije na plohi, moraju logaritamske derivacije slobodnog rješenja (izvan plohe) i rješenja u području djelovanja potencijala biti jednak, pa se slobodna rješenja na plohi  $R$  mogu iskoristiti za prikaz matrice raspršenja.

Obje metode osnivaju se na svojstvu totalnog udarnog presjeka, koji za realne energije projektila  $E = E_r$ , za koje je  $\delta_l^P = (2r+1)\frac{\pi}{2}$ , sa  $r = 0, 1, 2, \dots$ , ima izričite maksimume (rezonancije) širine  $\Gamma$ , na polovici maksimuma (sl. 36).

Fourierov transformat rezonantne amplitude proporcionalan je valnoj funkciji

$$\exp\left(-\frac{iE_r t}{\hbar} - \frac{\Gamma t}{2\hbar}\right); \quad \exp(ikr) = \exp(\pm ik_0 r \pm k'r), \quad (249)$$

što se može protumačiti i tako da su za rezonantna stanja energija  $E = E_r - i\Gamma/2 = (\hbar^2/2m)k^2$  i valni vektor  $k = \pm k_0 \mp ik'$  kompleksne veličine (svojstvene vrijednosti nehermitskog operatatora), pa uključuju i neelastične procese. Oba predznaka valnog vektora vode uz pozitivne  $k_0$  i  $k'$  na vremensko opadanje amplitude rezonantnog stanja. Gornji predznak daje izlazni val s porastom amplitude uz povećanje  $r$ , a donji vodi na vezano stanje. Porast amplitude izlaznog vala s udaljenošću razumljiv je iz relacije

$$\exp\left[-\frac{\Gamma}{2\hbar}\left(t - \frac{r}{v_0}\right)\right] \text{ uz } k' = \frac{\Gamma}{2\hbar v_0}; \quad E_r = \frac{\hbar^2}{2m}(k_0^2 - k'^2). \quad (250)$$

jer se u udaljenosti  $r$  nalaze čestice koje su se pojavile iz izvora u ranijem trenutku  $t - r/v_0$ , kada je izvor bio jačine  $\exp\left(\frac{\Gamma}{\hbar} \frac{r}{v_0}\right)$ .

Isti račun za ulazni val daje

$$\exp\left(-\frac{iE_r t}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{\Gamma}{2\hbar}\left(t + \frac{r}{v_0}\right)\right) \exp(-ik_0 r), \quad (251)$$

pa se vidi da se iz ulaznog vala čestice apsorbiraju (sl. 37).

Rješenje Schrödingerove jednadžbe izvan područja potencijala ( $r > R$ ) može se napisati u obliku

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} [a_l u_l^-(r) + b_l u_l^+(r)] Y_l^0(\theta) \xrightarrow[kr \gg l]{\sqrt{\pi}} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)^{1/2} i^{l+1} \times \exp\left[-i\left(kr - \frac{1}{2} l \pi\right)\right] - S_l \exp\left[i\left(kr - \frac{1}{2} l \pi\right)\right] Y_l^0(\theta) = \frac{\sqrt{\pi}}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)^{1/2} i^{l+1} \exp(i\delta_l) \left\{ \exp\left[-i\left(kr - \frac{1}{2} l \pi + \delta_l\right)\right] - \exp\left[i\left(kr - \frac{1}{2} l \pi + \delta_l\right)\right] \right\}, \quad (252)$$

a izraz među posljednjim vitičastim zagradama, koji je simetričan u ulaznom i izlaznom valu, može se napisati, ističući njihovu energetsku ovisnost,

$$A_l(E) \exp(-ikr) - A_l^*(E) \exp(ikr) \approx [E - (E_r - i\Gamma/2)] C_l \exp(-ikr) - [E - (E_r + i\Gamma/2)] C_l^* \exp(ikr). \quad (253)$$

Za kompleksnu rezonantnu energiju  $E = E_r - i\Gamma/2$  amplituda ulaznog vala iščezava  $A_l(E_r - i\Gamma/2) = 0$ , pa se može u okolišu nultočke razviti u red i zadržati prvi član razvoja. Rezultat je napisan na desnoj strani izraza (253) uz istaknutu ovisnost o  $E$ ,  $E_r$  i  $\Gamma$ . Izlazni val iščezava za  $E = E_r + i\Gamma/2$ , pa se pojavljuje simetrija u  $\mp i\Gamma/2$ , tj. u emisiji i apsorpciji. Sa

$C_l = \left( \frac{dA_l(E)}{dE} \right)_{E=E_r-i\Gamma/2}$  označena je derivacija po energiji amplitude

tude ulaznog vala u nultočki (to je kompleksni broj).  $C_l^*$  je derivacija po energiji amplitute izlaznog vala.

Usporedbom srednjeg razvoja s posljednjim dobiva se općeniti izraz za matricu raspršenja:

$$S_l = \exp(2i\delta_l) = \exp(il\pi) \frac{C_l^* E - E_r^l - i\Gamma_l/2}{C_l E - E_r^l + i\Gamma_l/2} = S_l^p \cdot S_l^R \quad \text{uz}$$

$$S_l^p = \exp(il\pi) \frac{C_l^*}{C_l} \quad \text{i} \quad |S_l^p|^2 = 1;$$

$$S_l^R = \frac{E - E_r^l - i\Gamma_l/2}{E - E_r^l + i\Gamma_l/2} = 1 - \frac{i\Gamma_l}{E - E_r^l + i\Gamma_l/2} = \\ = 1 - A_l^R \quad \text{i} \quad |S_l^R|^2 = 1 \quad (254)$$

uz  $E = E^*$ .

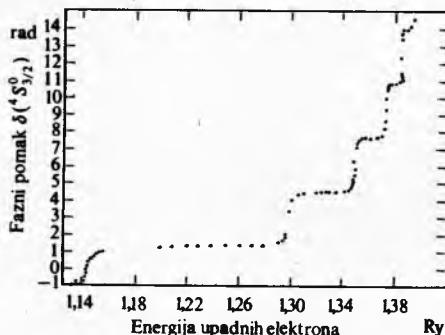
Fazni su pomaci za elastično potencijalno i rezonantno raspršenje realni:

$$\tan \delta_l^p = i \frac{[C_l - (-1)^l C_l^*]}{C_l + (-1)^l C_l^*}; \quad \tan \delta_l^R = \frac{\Gamma_r^l/2}{E_r^l - E} \quad (255)$$

za  $E = E_r$ ,  $\tan \delta_l^R \rightarrow \pm \infty$ , a  $\delta_l^R \rightarrow (2r+1)\pi/2$  sa  $r = 0, 1, 2$ , pa fazni pomak ima skok. Udarni je presjek

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left| \frac{i\Gamma_l}{E - E_r^l + i\Gamma_l/2} + A_l^R \right|^2 \approx \\ \approx \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |A_l^R|^2 = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l^R, \quad (256)$$

gdje je  $E \approx E_r$ ,  $A_l^R \gg A_l^p$ , pa se  $A_l^p$  može zanemariti. Udarni presjek ima maksimum.



Sl. 38. Fazni pomaci za seriju rezonancije pri raspršenju elektrona na pozitivnim ionima dušika. Energije su upadnih elektrona u rydbergima,  $Ry = 2,179914 \cdot 10^{-18} J = 13,605 \text{ eV}$

Na sl. 38 i 39 prikazani su fazni pomak i totalni udarni presjek za rezonantno raspršenje elektrona na ionima dušika. Ion dušika, kao da se nalazio u početnom stanju  $[(1s)^2(2s)(2p)^3]^1S_2$  i  $[(1s)^2(2s)^2(2p)^2]^1S_0$ , a elektron upao u stanje  $3s$  i stvorio rezonancije  $[(1s)^2(2s)(2p)^3]^1S_2 3s$  i  $[(1s)^2(2s)^2(2p)^2]^1S_0 3s$ . Oba su rezonantna stanja dušika pobuđena stanja koja emitiraju elektrone (autoionizacija). U prvom je jedan elektron  $2s$  u stanju  $3s$ , a u drugom jedan je od elektrona  $2p$  u stanju  $3s$ . Udarni je presjek za rezonanciju  $^2S_{1/2}$ . Na sl. 38 prikazan je fazni pomak za raspršenje elektrona na dušikovim ionima za seriju  $[(1s)^2(2s)^2(2p)^3](^3S_1)ns$   $^4S_{3/2}$ .

Ako se logaritamska derivacija radijalnog rješenja  $U_l(r)$  i logaritamske derivacije  $u^-(r)$  ulaznog i  $u^+(r)$  izlaznog vala za  $r = R$  označe izrazima

$$f_l = R \left[ \frac{du_l(r)}{dr} \frac{1}{u(r)} \right]_{r=R} \quad (257)$$

$$f_l^\pm = R \left[ \frac{du_l^\pm}{dr} \frac{1}{u^\pm} \right]_{r=R} = A_l \pm i s_l,$$

dobiva se da su realni i imaginarni dio logaritamske derivacije ulaznog i izlaznog vala realne veličine, te da je  $s_l$  još i pozitivna.

Za matricu raspršenja i amplitudu rezonantnog raspršenja dobiva se

$$S_l = \exp(2i\delta_l^p) \frac{f_l - f_l^-}{f_l^+ - f_l^-} \quad \text{uz} \quad \frac{u^-}{u^+} = \exp(2i\delta_l^p); \quad (258)$$

$$A_l^R = \frac{-is_l}{(\text{Re } f_l - A_l) + i(\text{Im } f_l - s_l)} \approx \frac{i\Gamma_r^l}{E - E_r^l + i\frac{1}{2}\Gamma_r^l}.$$

Konačni se rezultat dobiva ako se zanemari imaginarni dio od  $f_l$  ( $\text{Im } f_l = 0$ ) i ako se ograniči na elastične procese i realne fazne pomake. Nadalje je realna rezonantna energija  $E_r^l$  definirana relacijom  $(f_l - A_l)_{E=E_r^l} = 0$ .

Razvijen je  $f_l - A_l$  u okolišu  $E = E_r^l$  u red i, kao prije, zadržani su samo linearni članovi, pa je

$$f_l - A_l = \left[ \left( \frac{\partial f_l}{\partial E} \right)_{E=E_r^l} - \left( \frac{\partial A_l}{\partial E} \right)_{E=E_r^l} \right] (E - E_r^l) = \\ = -\frac{1}{(\gamma_r^l)^2} (E - E_r^l), \quad (259)$$

a izraz  $2(\gamma_r^l)^2 s_l = \Gamma_r^l$  uveden je kao širina stanja.

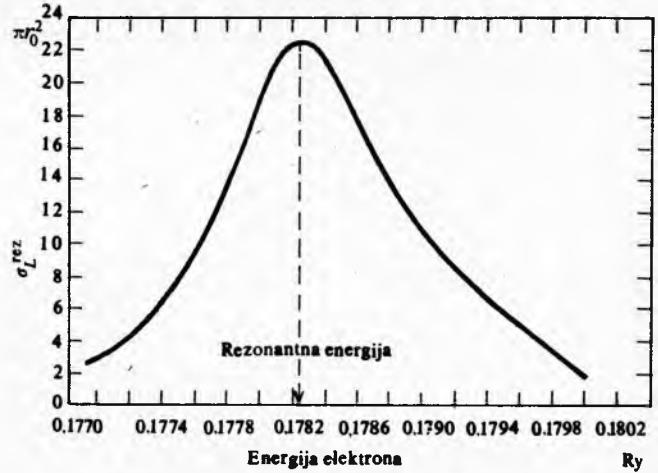
Za računanje emisije i apsorpcije fotona i usporedbe s iskustvom često se upotrebljava prikaz u kojem su iznos impulsa vrtnje  $j$  i njegova projekcija  $m$  na os kvantizacije dobri kvantni brojevi. Naravno, iz početnog stanja u konačno mogući su oni prijelazi koji osim energije čuvaju i ukupni impuls vrtnje i njegovu projekciju na os kvantizacije.

Vjerojatnost je emisije jednog fotona frekvencije  $\omega$  u jedinici vremena pri prijelazu atoma iz stanja  $\alpha jm$  u stanje  $\alpha' j'm'$  u prostorni kut  $d\Omega$  oko smjera  $\vartheta$  napisana u novom prikazu

$$\frac{\omega^3}{hc^3} \langle \alpha' j'm' | er Y_l^m | \alpha jm \rangle^2 f(\vartheta, \mu) d\Omega, \quad (260)$$

gdje su  $\alpha$  i  $\alpha'$  dodatni kvantni brojevi. Funkcija  $f(\vartheta, \mu)$  ovisi o polarnom kutu  $\vartheta$  i indeksu operatora koji predstavlja zračenje. Za dipolno zračenje ta je funkcija

$$f(\vartheta, 0) = \frac{4\pi}{3} \sin^2 \vartheta; \quad f(\vartheta, 1) = f(\vartheta, -1) = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \vartheta). \quad (261)$$



Sl. 39. Udarni presjek  $\sigma$  dušikovih iona  $N^+$  oko široke rezonancije kao funkcija energije upadnih elektrona  $\Gamma \sim 0,02 \text{ eV}$ , a  $\tau = 3 \cdot 10^{-16} \text{ s}$

To su isti izrazi koji se dobiju za klasične dipole koji titraju u smjeru osi  $z$  te onih u ravni  $x, y$  s razlikom faze između  $P_x$  i  $P_y$  za  $\pm \pi/2$ . Često se ravninu val određene polarizacije, što se prostire u smjeru osi  $z$  koja je ujedno i os kvantizacije, razvija po sferičnim Besselovim i vektorskim kuglinim funkcijama i time se odvaja radijalni i angularni dio. To omogućuje u općenitom slučaju jednostavnu transformaciju u bilo koji smjer kao smjer motrenja. Ako je, kao za Zeemanov efekt, vanjsko polje aksijalno simetrično, mora se zbrajati preko polarizacija i rezultat je neovisan o tome da li je kao bazična parametrizacija iskorišten linearni ili cirkularni prikaz (ne ovise, naime, o azimutu).

Izvori zračenja, dipolni momenti atoma u promatranom slučaju, množeni su skalarno s elektromagnetskim poljem, što je skalarna veličina, pa je to jamstvo da se ukupni angулarni moment atoma i zračenja ne mijenja. To je sadržano u matičnom elementu dipola, u kojemu je razlika projekcije impulsa vrtne početnog i konačnog stanja atoma  $m_i - m_f = \Delta m = -\mu$  jednaka po iznosu i suprotna po smjeru projekciji spina fotona  $\mu$ . Zeemanova komponenta s višom frekvencijom uvijek ima  $\Delta m = +1$ , a  $\mu = -1$ , pa je desno cirkularno polarizirana. Relacija  $m_i + \mu = m_f$ , koju zadovoljavaju projekcije angularnih momenata atoma i zračenja, zove se izborna pravila za magnetske kvantne brojeve i strogo vrijedi. Zračenje povezano s prijelazima  $\Delta m = 0$  polarizirano je paralelno, a ono sa  $\Delta m = \pm 1$  okomito je na vanjsko polje (os kvantizacije).

Matrični element

$$\langle \alpha' j' m' | e r Y_l^m | \alpha j m \rangle = (-1)^{j'-m'} \begin{pmatrix} j' & l & j \\ -m & \mu & m \end{pmatrix} \langle \alpha' j' | e r Y_l | \alpha j \rangle \quad (262)$$

može se faktorizirati u dio koji ovisi o magnetskim kvantnim brojevima preko koeficijenata vektorskog zbrajanja angularnih momenata i u reducirani matrični element. Komponente angularnih momenata zbrajaju se skalarno, a angularni momenti vektorski, pa su različiti od nule za stroga izborna pravila:

$$-m' + \mu + m = 0 \text{ i } j' + j \geq l \geq |j' - j| \text{ ili } \bar{j}' + \bar{j} = 0. \quad (263)$$

Reducirani matrični element odražava složenost stanja, vezanje angularnih momenata i ovisi o radikalnoj gustoći atoma. Reducirani matrični element može približno zabraniti i neke prijelaze koji su dopušteni strogim izbornim pravilima.

Za normalni Zeemanov efekt vidi se da će, gledano u smjeru polja, postojati dvije linije sa  $\Delta m = \pm 1$ . Ona veće frekvencije sa  $\Delta m = 1$  desno je cirkularno polarizirana, a ona manje frekvencije sa  $\Delta m = -1$  lijevo je cirkularno polarizirana. Za  $\vartheta > 0$  pojavit će se tri linije s eliptičkom polarizacijom sve do  $\vartheta = \pi/2$ . Tada je od triju linija ona sa  $\Delta m = 0$  polarizirana paralelno s magnetskim poljem i one sa  $\Delta m = \pm 1$  polarizirane su okomito na polje.

Budući da je suma apsolutnog kvadrata matričnog elementa po magnetskim kvantnim brojevima početnog ( $m$ ) i konačnog ( $m'$ ) stanja neovisna o magnetskom kvantnom broju operatora ( $\mu$ ), dobiva se

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\omega^3}{hc^3} \sum_{m,m'} |\langle \alpha' j' m' | e r Y_l^m | \alpha j m \rangle|^2 \frac{4\pi}{3} [\sin^2 \vartheta + 1 + \cos^2 \vartheta] d\Omega = \\ = \frac{8\pi \omega^3}{3 hc^3} |\langle \alpha' j' | e r | \alpha j \rangle|^2.$$

Dobiva se isti rezultat kao i prije. Za  $\Delta E \approx 10^{-8}$  eV dobiva se  $\tau \approx 10^{-8}$  s.

### Zaključak

Izlaganje razvoja i sadašnjeg stanja kvantne mehanike pokazuje da je kvantna mehanika plod napora da se, u krajnjoj liniji, sistematski prouče i upgrade u teoriju posljedice postojanja univerzalne prirodne konstante  $h$ , koja se mora odrediti iz istkustva, jer se ne može izraziti pomoću drugih konstanti. Konstanta  $h$  povezuje valne i čestične, dakle kontinuirane i diskretnе mikropojave ( $h/\lambda = p$  i  $h\nu = E$ ) u jednu neproturječnu cjelinu, nezamislivu u makroskopskim mjerilima. Time je omogućeno povezivanje pojedinačnih i globalnih karakteristika čestica i mnoštva s njihovim spektroskopskim svojstvima, u čemu je zatajila klasična fizika. Matematički je to izraženo u komutacijskim pravilima  $qp - pq = i\hbar$  i relacijama neodređenosti  $\Delta q \Delta p \geq \hbar/2$ . Formulirana teorija je linearna, a valna funkcija jednoznačna i konačna u cijelom prostoru.

Valna funkcija, tj. rješenje kvantnomehaničkog problema (uz određene početne i rubne uvjete) općenito, kompleksna je veličina, pa joj se za razliku od klasične staze, električnog i magnetskog polja klasične fizike, ne može pridijeliti isti stupanj realnosti (zornosti). Unatoč tome pomoću valne funkcije može se predvidjeti frekvencija pojedinih rezultata pri mjerenu određenih fizikalnih veličina za to prikladnim uređajima (u

određenom okolišu). Time u kvantnoj mehanici pojava i promatrač postaju nerazdvojno povezani u jednu cjelinu.

Kvantnomehaničke korelacije, tipične za povezivanje izvjesnih svojstava dijelova kvantnomethaničkih sustava, ostaju sačuvane i nakon separacije tih dijelova, svjedočeći o globalnom karakteru valne funkcije.

LIT.: A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1924. i 1939. — E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1927. — M. Born, P. Jordan, Elementare Quantenmechanik. Springer-Verlag, Berlin 1930. — L. de Broglie, Ondes et corpuscules. Hermann et Cie, Paris 1930. — W. Pauli, Handbuch der Physik XXIV/I. Springer-Verlag, Berlin 1933. — W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. Hirzel, Leipzig 1942. — P. A. M. Dirac, The principles of quantum mechanics. Clarendon Press, Oxford 1947. — L. D. Landau, E. M. Lifshits, Kvantovaja mehanika, čas. I. OGIZ, Moskva 1948. — D. Bohm, Quantum theory. Prentice-Hall Inc., New York 1952. — G. Ludwig, Die Grundlagen der Quantenmechanik. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954. — E. U. Condon, G. H. Shortley, Theory of atomic spectra. University Press, Cambridge 1957. — N. Bohr, Atomic physics and human knowledge. John Wiley, New York 1958. — H. A. Kramers, Quantum mechanics. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1958. — A. Messiah, Mécanique quantique, vol. I et II. Dunod, Paris 1958. — D. J. Thouless, The quantum mechanics of many-body systems. Academic Press, New York-London 1961. — S. I. Tomonaga, Quantum mechanics, vol. I and II. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1962—1966. — M. Born, Atomic physics. Blackie and Son Limited, London-Glasgow 1963. — A. S. Daščić, Kvantovaja mehanika. Gos. izdat. fiziko-matematičeskoy lit., Moskva 1963. — Э. В. Штольцкий, Атомная физика I. Гос. издат. физико-математической лит., Москва 1963. — The Feynman lectures on physics, vol. I, II, III. Addison-Wesley, Palo Alto-London 1963—64. — H. A. Bethe, Intermediate quantum mechanics. W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1964. — N. Bohr, Atomphysik und menschliche Erkenntnis II. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1966. — B. L. van der Waerden, Sources of quantum mechanics. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967. — E. H. Wichmann, Quantum physics. Berkeley physics course, vol. IV. McGraw-Hill Book Company, New York-Toronto-London 1967. — L. I. Schiff, Quantum mechanics. McGraw-Hill Book Company, Kōgakusha Company Ltd., New York-Toronto-London 1968. — I. Šupek, Teorijska fizika i struktura materije, I i II dio. Školska knjiga, Zagreb 1974—1977. — I. Šupek, Filozofija znanosti i humanizam. Liber, Zagreb 1979.

G. Alaga

**MEHANIKA LETA**, analiza, opis i ispitivanje letenja ili gibanja letjelica u zračnom i gravitacijskom prostoru da bi se odredile matematičke relacije potrebne pri projektiranju letjelica, kako bi se osigurala njihova poželjna svojstva i odredilo njihovo ponašanje u svim fazama leta. U tim relacijama pojavljuju se mase letjelice i raspodjela tih masa, interakcije letjelice i okoline, brzine i ubrzanja, pa je pomoću njih moguće razviti računske postupke za projektiranje novih tipova letjelica s unaprijed definiranim karakteristikama. Interakcija s okolišnim zrakom ovisi o obliku letjelice, a sile se zbog tih interakcija pojavljuju u relacijama mehanike leta. Pomoću tih relacija, prema svojstvima koje treba da ima, mogu se odrediti i parametri vanjskog oblika letjelice.

Interakcija letjelice s okolišnim zrakom proučava se u aerodinamici, a u mehanici leta ona se uzima kao poznato opterećenje zadano glavnim vektorima aerodinamičke sile i momenta.

Mehanika leta može se razvrstati na *kinematiku leta, dinamiku leta, te upravljanje i stabilnost leta*.

### KINEMATIKA LETA

U kinematici leta definiraju se: referentni koordinatni sustavi, transformacije temeljnih vektora pri prijelazu iz jednog u drugi koordinatni sustav, te transformacije kinematičkih relacija vektora položaja, brzine, ubrzanja, kutnih brzina i kutnih ubrzanja letjelica uopće, a posebno za određene ciljeve letenja kada se radi vođenja određuju potrebne koordinate letjelica.

**Koordinatni sustavi u mehanici leta.** U analizama gibanja letjelica upotrebljavaju se različiti koordinatni sustavi, nekad radi jednostavnijega formalnog opisa, a često zbog toga što su u početku razvoja mehanike leta neki sustavi bili najprikladniji za tadašnje potrebe i mogućnosti proračuna.

Položaj letjelica u prostoru određuje se trima linijskim i trima kutnim koordinatama. Linijske koordinate određuju po-