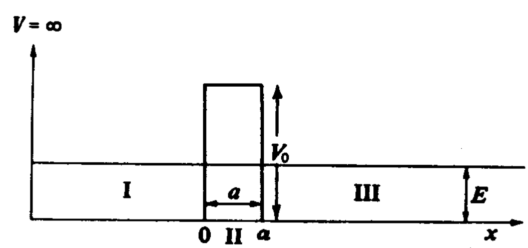
8. ΦΡΑΓΜΑΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ - ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΑΙ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

8. 1. Διαπερατότης φράγματος δυναμικοῦ (φαινόμενον σήραγγος)

Εἰς τό κεφάλαιον (5.9) εἴδομεν τήν περίπτωσιν σωματίου κινουμένου ἐντός μονοδιαστάτου δοχείου. Τό σωμάτιον δέν ἠδύνατο νά ἐκφύγῃ τοῦ δοχείου τούτου καθ'ὅσον εἰς τά τοιχώματα εἴχομεν $V(x)=\infty$. Θεωρήσωμεν ἤδη ἀνάλογον, ἀλλά λίαν ἐνδιαφέρον πρόβλημα.

Ἔστω ὅτι τό φράγμα τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας εἰς τό ἀριστερόν ἄκρον εἶναι ἄπειρον, καί πεπερασμένον, ἴσον πρός V_0, εἰς τό δεξιόν ἄκρον, σχῆμα (8.1). Θεωροῦμεν ὅτι ἡ δυναμική ἐνέργεια εἶναι μηδενική ἐντός τοῦ δοχείου. Ἐπί πλέον, ἄς δεχθῶμεν ὅτι τό φράγμα τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας μέ πεπερασμένην τιμήν V_0 ἔχει δεδομένον πάχος a ($x=0$ εἰς τό ἀριστερόν ἄκρον αὐτοῦ καί $x=a$ εἰς τό δεξιόν ἄκρον). Μετά τό φράγμα ἡ δυναμική ἐνέργεια καθίσταται πάλιν μηδενική. Διακρίνομεν οὕτω εἰς τό σχῆμα (8.1) τάς περιοχάς I, II, III.



Σχ. 8.1.

Τό σύστημα θεωρεῖται συντηρητικόν καί ἡ ὁλική ἐνέργεια τοῦ σωματίου εἶναι σταθερά ἴση πρός E. Συμφώνως πρός τήν κλασσικήν μηχανικήν, ἐάν $E<V_0$ τό σωμάτιον δέν ἔχει ἐπαρκῆ ἐνέργειαν διά

νά διαφύγη ἐκ τοῦ δοχείου (περιοχή I) καί ἄρα ἡ πιθανότης νά εὑρεθῆ τοῦτο εἰς τήν περιοχήν III εἶναι μηδενική.

Κβαντομηχανικῶς ἐφ'ὅσον τό ὕψος τοῦ φράγματος δέν εἶναι ἄπειρον καί τό εὖρος ἀπείρως μεγάλο, ὑπάρχει πάντοτε πεπερασμένη πιθανότης διαπερατότητος τοῦ φράγματος. Τό φαινόμενον τοῦτο καλεῖται φαινόμενον σήραγγος.

'Η ἐξίσωσις Schrödinger εἶναι

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=\frac{2m}{\hbar^2}(V-E)\psi$$

Διά τήν περιοχήν I, ὅπου V=0, ἡ ἐξίσωσις γράφεται

$$\frac{d\psi_I}{dx^2}= -k_1^2\psi_I \qquad \text{(περιοχή I)}$$

μέ

$$k_1^2 =\frac{2mE}{\hbar^2} \qquad (8.1)$$

Διά τήν περιοχήν II, ὅπου $V=V_0$ ἡ ἐξίσωσις Schrödinger γράφεται:

$$\frac{d\psi_{II}^2}{dx^2}= k_2^2\psi_{II} \qquad \text{(περιοχή II)}$$

ὅπου

$$k_2^2 =\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-E) \qquad (8.2)$$

Εἰς τήν περιοχήν III, ἐφ'ὅσον V=0, ἡ ἐξίσωσις Schrödinger εἶναι ὁμοία τῆς τοιαύτης τῆς περιοχῆς I, ἤτοι:

$$\frac{d\,\psi_{III}}{dx^2}= -k_1^2\psi_{III} \qquad \text{(περιοχή III)}$$

'Αποδεκταί λύσεις τῆς ἐξισώσεως Schrödinger δι'ἑκάστην περιοχήν εὑρισκόμεναι εὐκόλως δι'ἀντικαταστάσεως, εἶναι

$$\psi_I = Ae^{ik_1x}+Be^{-ik_1x} \qquad (8.3)$$

ὅπου ὁ πρῶτος ὅρος εἶναι ἡ κυματοσυνάρτησις διά τό σωμάτιον κινούμενον κατά τήν διεύθυνσιν +x, ὁ δέ δεύτερος ὅρος εἶναι ἡ κυματοσυνάρτησις διά τό σωμάτιον κινούμενον κατά τήν διεύθυνσιν -x. 'Ομοίως ἔχομεν:

$$\psi_{II} = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x} \qquad 0<x<\alpha \qquad (8.4)$$

$$\psi_{III} = Fe^{ik_1x} \qquad \alpha<x<\infty \qquad (8.5)$$

Εἰς τήν ἐξίσωσιν (8.5) δέν ἔχομεν ἀρνητικόν ἐκθετικόν ὅρον, καθ' ὅσον ἐδέχθημεν ὅτι ἔχομεν κίνησιν τοῦ σωματίου ἀπό τοῦ φράγματος εἰς τό ἄπειρον, ἤτοι δέν ἔχομεν ἀνακλώμενον κῦμα.

Τό πρόβλημα συνίσταται ἤδη εἰς τόν προσδιορισμόν τῶν σταθερῶν A,B,C,D,F βάσει τῶν ὁριακῶν συνθηκῶν. 'Εφ'ὅσον ἡ ψ, καί ἡ $\frac{d\psi}{dx}$, πρέπει νά εἶναι συνεχής διά x=0 καί x=α θά ἔχωμεν:

$$\begin{aligned} \psi_I &= \psi_{II} \\ \frac{d\psi_I}{dx} &= \frac{d\psi_{II}}{dx} \end{aligned} \quad \text{διά } x=0, \quad \text{καί} \quad \begin{aligned} \psi_{II} &= \psi_{III} \\ \frac{d\psi_{II}}{dx} &= \frac{d\psi_{III}}{dx} \end{aligned} \quad \text{διά } x=\alpha \qquad (8.6)$$

Διά νά ἐκφράσωμεν τήν πιθανότητα διαπερατότητος τοῦ σωματίου διά τοῦ φράγματος ὁρίζομεν τόν συντελεστήν διαπερατότητος τοῦ φράγματος Γ ὡς:

$$\Gamma = \frac{|Fe^{ik_1\alpha}|^2}{|Ae^{ik_1\alpha}|^2} = \frac{|F|^2}{|A|^2} \qquad (8.7)$$

Διά σύστημα τό ὁποῖον περιέχει πολλά σωμάτια, ὁ συντελεστής διαπερατότητος τοῦ φράγματος ἐκφράζει τό ποσοστόν τῶν σωματίων, τά ὁποῖα διαπεροῦν τό φράγμα καί ἐκφεύγουν εἰς τήν περιοχήν III.

Διά νά δείξωμεν ὅτι εἶναι δυνατή ἡ διαπερατότης τοῦ φράγματος πρέπει νά δείξωμεν ὅτι $\Gamma>0$. 'Εκ τῶν ἐξισώσεων (8.3),(8.4), (8.5) καί (8.6) λαμβάνομεν

$$B = \frac{Fe^{ik_1\alpha}}{2ik_1k_2}(k_2^2+k_1^2)\sinh k_2\alpha \qquad (8.8)$$

$$C = \frac{F(k_2+ik_1)}{2k_2}\, e^{(ik_1-k_2)\alpha} \qquad (8.9)$$

$$D = \frac{F(k_2-ik_1)}{2k_2}\, e^{(ik_1+k_2)\alpha} \qquad (8.10)$$

καί

$$A = \frac{Fe^{ik_1\alpha}}{4ik_1k_2}\left[2ik_1k_2(e^{k_2\alpha}+e^{-k_2\alpha})+(k_1^2-k_2^2)(e^{k_2\alpha}-e^{-k_2\alpha})\right] \qquad (8.11)$$

Πολλαπλασιάζοντες ἑκάστην πλευράν τῆς ἐξισώσεως (8.11) ἐπί τήν ἀντίστοιχον συζυγῆ μιγαδικήν λαμβάνομεν

$$|A|^2 = |F|^2\left[\frac{(e^{k_2\alpha}+e^{-k_2\alpha})^2}{4} + \frac{(k_1^2-k_2^2)^2}{16k_1^2k_2^2}\left(e^{k_2\alpha}-e^{-k_2\alpha}\right)^2\right] \qquad (8.12)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ὁ συντελεστής διαπερατότητος Γ τείνει πρός τό μηδέν ὅταν $k_2\alpha$ γίνεται ἄπειρον. 'Εάν $k_2\alpha \gg 1$, ἤτοι τό φράγμα ἔχει μικράν διαπερατότητα, τότε $e^{-k_2\alpha}$ εἶναι λίαν μικρόν ἔναντι τοῦ $e^{k_2\alpha}$, καί ὁ πρῶτος ὅρος τοῦ δευτέρου μέρους τῆς ἐξισώσεως (8.12) καθίσταται $e^{2k_2\alpha}/4$. Ἄρα ἐκ τῆς (8.12) λαμβάνομεν:

$$\Gamma = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{16k_1^2k_2^2}{(k_1^2+k_2^2)^2}\, e^{-2k_2\alpha} \qquad (8.13)$$

'Επειδή $\qquad k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \qquad k_2^2 = \frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}$

ἕπεται

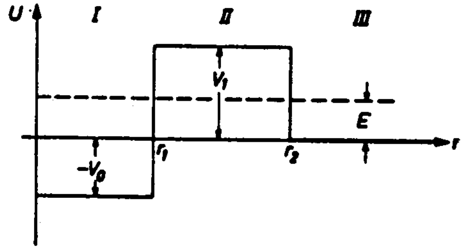
$$\Gamma = 16\frac{E(V_0-E)}{V_0^2}\, e^{-\frac{2\alpha}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}} \qquad (8.14)$$

'Εκ τῆς ἐξ. (8.14)

$$\Gamma = 16\frac{E(V_0-E)}{V_0^2}\, e^{-2k_2\alpha}$$

ὅπου $k_2^2 = \frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}$, προκύπτει ὅτι διά, $\alpha \to \infty$ ἤ $V_0-E \to \infty$, $\Gamma \to 0$ καί τό φράγμα εἶναι ἀπολύτως ἀδιαπέραστον, ἥτις εἶναι ἡ περίπτωσις σωματίου κινουμένου ἐντός δοχείου.

Εἰς τήν περίπτωσιν φράγματος δυναμικοῦ τοῦ σχήματος (8.2)



Σχ. 8.2.

"Εχομεν:

Περιοχή I, $\psi_{I} = Ae^{ik_1 r} + Be^{-ik_1 r}$, $k_1 = \dfrac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar}$ (8.15)

Περιοχή II, $\psi_{II} = Ce^{k_2 r} + De^{-k_2 r}$, $k_2 = \dfrac{\sqrt{2m(V_1-E)}}{\hbar}$ (8.16)

Περιοχή III, $\psi_{III} = Fe^{ik_3 r}$, $k_3 = \dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ (8.17)

Βάσει τῶν προηγουμένων ἔχομεν:

$$Ae^{ik_1 r_1} + Be^{-ik_1 r_1} = Ce^{k_2 r_1} + De^{-k_2 r_1} \tag{8.18}$$

$$\frac{ik_1}{k_2}(Ae^{ik_1 r_1} - Be^{-ik_1 r_1}) = Ce^{k_2 r_1} - De^{-k_2 r_1} \tag{8.19}$$

$$Ce^{k_2 r_2} + De^{-k_2 r_2} = Fe^{ik_3 r_2} \tag{8.20}$$

$$Ce^{k_2 r_2} - De^{-k_2 r_2} = \frac{ik_3}{k_2} Fe^{ik_3 r_2} \tag{8.21}$$

'Εργαζόμενοι ὡς εἰς τήν προηγουμένην περίπτωσιν, θέτοντες $\Delta = r_2 - r_1$, $a = 1 + \dfrac{ik_1}{k_2}$, $\gamma = 1 + \dfrac{ik_3}{k_2}$, καί θεωροῦντες ὅτι $k_2\Delta \gg 1$ λαμβάνομεν:

$$\Gamma = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{16\left[(V_1-E)(V_0+E)\right]}{V_1(V_0+V_1)} \; e^{-2k_2\Delta} \tag{8.22}$$

Θέτοντες $V_0=0$ καταλήγομεν, ὡς ἀναμένεται ἄλλωστε, εἰς τήν ἐξίσωσιν (8.14).

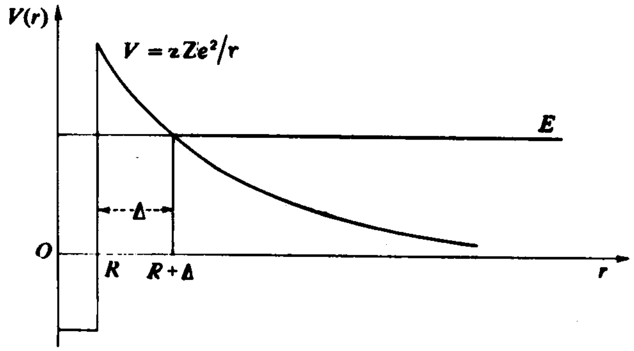
Διά τετραγωνικόν φρέαρ δυναμικοῦ ἀκτῖνος R καί μεταβλητόν δυναμικόν Coulomb $V(r) = \dfrac{Zze^2}{r}$ $(r > R)$ (Σχ. 8.3) ἔχομεν:

$$\Gamma \simeq \exp\left(-\frac{2\sqrt{2M}}{\hbar}\int_R^{R+\Delta}\sqrt{V(r)-E}\,dr\right) \tag{8.23}$$

'Εάν

$$I = \int_R^{R+\Delta} \frac{2\sqrt{2M}}{\hbar}\sqrt{\left(\frac{Zze^2}{r} - E\right)}\,dr \tag{8.24}$$

θέτοντες $E = \dfrac{Zze^2}{R+\Delta}$, καί $\rho = \dfrac{E}{Zze^2}\, r = \dfrac{r}{R+\Delta}$ λαμβάνομεν



Σχ. 8.3.

$$I = \frac{2\sqrt{2ME}}{\hbar}\,\frac{Zze^2}{E}\int_{R/R+\Delta}^{1}\sqrt{\left(\frac{1}{\rho}-1\right)}d\rho \qquad 0\leqslant\rho\leqslant 1 \tag{8.25}$$

Δι'ὁλοκληρώσεως προκύπτει:

$$I = \frac{Zze^2}{\hbar}\,2\sqrt{\frac{2M}{E}}\left[\sqrt{\rho(1-\rho)}-\arccos\sqrt{\rho}\right]_{R/R+\Delta}^{1} \tag{8.26}$$

Τό ἄνω ὅριον εἶναι μηδέν καί ἄρα

$$I = \frac{Zze^2}{\hbar}\,2\sqrt{\frac{2M}{E}}\left[-\sqrt{\frac{R}{R+\Delta}\left(1-\frac{R}{R+\Delta}\right)}+\arccos\sqrt{\frac{R}{R+\Delta}}\right] \tag{8.27}$$

Συνεπῶς

$$\Gamma \simeq \exp\left[-\frac{Zze^2}{\hbar}\,2\sqrt{\frac{2M}{E}}\left[-\left(\frac{R}{R+\Delta}\right)^{1/2}\left(1-\frac{R}{R+\Delta}\right)^{1/2}+\arccos\left(\frac{R}{R+\Delta}\right)^{1/2}\right]\right] \tag{8.28}$$

'Επειδή τό δυναμικόν Coulomb διά μικράς ἐνεργείας τῶν σωματίων πίπτει βραδέως, δυνάμεθα νά θέσωμεν $\Delta \gg R$

ὅτε

$$\arccos\sqrt{\frac{R}{R+\Delta}} \simeq \frac{\pi}{2}, \qquad \sqrt{\frac{R}{R+\Delta}\left(1-\frac{R}{R+\Delta}\right)} \ll \frac{\pi}{2}$$

καί ἄρα

$$I \simeq \frac{Zze^2}{\hbar}\,\frac{\pi}{2}\,2\sqrt{\frac{2M}{E}} \simeq Zza\frac{\pi}{2}\,2\sqrt{\frac{2Mc^2}{E}} \tag{8.29}$$

ὅπου $a=\dfrac{e^2}{\hbar c}=\dfrac{1}{137}$ (σταθερά λεπτῆς ὑφῆς).

Εἰς τήν μή ρελατιβιστικήν περίπτωσιν ἔχομεν $E=\frac{1}{2}Mu^2$ καί ἄρα διά μικράς ἐνεργείας φορτισμένα σωμάτια θά ἔχωμεν

$$\Gamma \simeq \exp\left(-Zza2\pi\frac{c}{u}\right) \qquad \text{(παράγων Gamow)}$$

ἤτοι ἡ πιθανότης διαπερατότητος τοῦ φράγματος ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς σχετικῆς ταχύτητος τοῦ σωματίου.

Μέ τό φαινόμενον σήραγγος συνδέονται πολλά φαινόμενα. Ἡ ἐκπομπή α-σωματίων ἀπό ραδιενεργούς πυρῆνας ἐξηγεῖται μέ τό φαινόμενον σήραγγος.

Χημικαί κινητικαί διεργασίαι παρίστανται διά ἐνεργειακῶν φραγμάτων μεταξύ ἀντιδρώντων καί προϊόντων.

Ἡ πιθανότης διαβάσεως τοῦ φράγματος αὐξάνει ὅσον ἐλαττοῦται ἡ μᾶζα, ἤ ὅσον τό πάχος καί τό ὕψος τοῦ φράγματος ἐλαττοῦνται. Ὡς ἐκ τούτου ἔχει σημασίαν εἰς φαινόμενα μεταφορᾶς ἠλεκτρονίων. Διά τήν μεταφοράν ἰόντων ἐν διαλύματι τό φαινόμενον τῆς σήραγγος ἔχει μικράν σημασίαν διότι ἡ μᾶζα ἑνός τυπικοῦ ἰόντος εἶναι 10^5 φοράς μεγαλυτέρα τῆς μάζης ἑνός ἠλεκτρονίου.

Ἐπίσης εἰς θερμικάς διασπάσεις αἱ ὁποῖαι περιλαμβάνουν ἄτομα H ἤ D τό φαινόμενον σήραγγος ἔχει σημασίαν. Ἐάν ἀντικατασταθῆ τό H ἀπό D, ὁ λόγος μάζης $\sqrt{2}$ ὑπεισέρχεται εἰς τήν σταθεράν k_2 καί συνεπῶς ἔχομεν ἰσοτοπικήν ἐπίδρασιν. Εἰς κύκλωμα δύο συρμάτων τά ὁποῖα καλύπτονται ἀπό μονωτικήν στιβάδα ὀξειδίου τά ἠλεκτρόνια δύνανται νά διέλθουν τοῦ φράγματος, λόγῳ τοῦ φαινομένου σήραγγος.

8.2. Τό θεώρημα Virial κυματομηχανικῶς

Θεωρήσωμεν κατ'ἀρχήν τήν ἀνεξάρτητον τοῦ χρόνου κυματικήν ἐξίσωσιν Schrödinger διά σύστημα N σωματίων

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial q_i^2}+(U-E)\psi = 0 \qquad (8.30)$$

ὅπου $\psi=\psi(q)$ εἶναι συνάρτησις τῶν συντεταγμένων τοῦ συστήματος.

'Εάν δράση ὁ τελεστής $q_j\psi^*\frac{\partial}{\partial q_j}$ ἐπί τῆς ἐξισώσεως προκύπτει:

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}q_j\psi^*\frac{\partial^3\psi}{\partial q_i^2\partial q_j}+q_j\psi^*\frac{\partial U}{\partial q_j}\psi+q_j\psi^*(U-E)\frac{\partial\psi}{\partial q_j}=0 \quad (8.31)$$

Διά πολλαπλασιασμοῦ, ἐξ ἄλλου, τῆς συζυγοῦς μιγαδικῆς τῆς (8.30) ἐπί $q_j\frac{\partial\psi}{\partial q_j}$ θά ἔχωμεν:

$$q_j\psi^*(U-E)\frac{\partial\psi}{\partial q_j}=\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}q_j\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\,\frac{\partial^2\psi^*}{\partial q_i^2} \quad (8.32)$$

Θέτομεν αὐτήν εἰς τήν ἐξίσωσιν (8.31) καί ἀθροίζοντες δι' ὅλας τάς συντεταγμένας j λαμβάνομεν:

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\sum_j q_j\left(\psi^*\frac{\partial^3\psi}{\partial q_i^2\partial q_j}-\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\,\frac{\partial^2\psi^*}{\partial q_i^2}\right)+\psi^*\left(\sum_j q_j\frac{\partial U}{\partial q_j}\right)\psi=0 \quad (8.33)$$

'Αλλά ἐφ'ὅσον ἰσχύει:

$$\psi^{*2}\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{1}{\psi^*}\sum_j q_j\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\right)=\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial q_i}+\sum_j q_j\left(\psi^*\frac{\partial^2\psi}{\partial q_i\partial q_j}-\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\,\frac{\partial\psi^*}{\partial q_i}\right) \quad (8.34)$$

διά παραγωγίσεως προκύπτει:

$$\sum_j q_j\left(\psi^*\frac{\partial^3\psi}{\partial q_i^2\partial q_j}-\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\,\frac{\partial^2\psi^*}{\partial q_i^2}\right)=$$

$$=-2\psi^*\frac{\partial^2\psi}{\partial q_i^2}+\frac{\partial}{\partial q_i}\left[\psi^{*2}\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{1}{\psi^*}\sum_j q_j\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\right)\right] \quad (8.35)$$

Δι'ὁλοκληρώσεως ἀπό $q_i=-\infty$ ἕως $q_i=+\infty$ προκύπτει:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\sum_j q_j\left(\psi^*\frac{\partial^3\psi}{\partial q_i^2\partial q_j}-\frac{\partial^2\psi^*}{\partial q_i^2}\,\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\right)dq_i=$$

$$=-2\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\frac{\partial^2\psi}{\partial q_i^2}dq_i+\left[\psi^{*2}\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{1}{\psi^*}\sum_j q_j\frac{\partial\psi}{\partial q_j}\right)\right]_{-\infty}^{+\infty}$$

Εἰς κλειστόν σύστημα ὁ ὅρος εἰς τήν ἀγκύλην μηδενίζεται εἰς τά δύο ὅρια. Θέτομεν τήν προηγουμένην σχέσιν εἰς τήν (8.33) καί δι' ὁλοκληρώσεως λαμβάνομεν:

$$\int \psi^* \left(\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) \psi dq = \frac{1}{2} \int \psi^* \left(\sum_j q_j \frac{\partial U}{\partial q_j} \right) \psi dq \qquad (8.36)$$

'Η ἐξίσωσις (8.36) ἀποτελεῖ τό θεώρημα Virial κυματομηχανικῶς. 'Εφ'ὅσον

$$\hat{E}_k = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \qquad (8.37)$$

εἶναι ὁ τελεστής τῆς E_k, ἡ ἀριστερά πλευρά τῆς ἐξ. (8.36) παριστᾶ τήν μέσην τιμήν τῆς κινητικῆς ἐνεργείας

$$\bar{E}_k = \sum_i \overline{\left(\frac{p_i^2}{2m_i} \right)}$$

'Ορίζομεν τόν τελεστήν Virial διά τῆς σχέσεως

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_i q_i \frac{\partial U}{\partial q_i} \qquad (8.38)$$

καί ἐπομένως ἡ δεξιά πλευρά τῆς ἐξ. (8.36) παριστᾶ τήν μέσην τιμήν τῆς παραστάσεως Virial $\bar{V} = \frac{1}{2} \sum_i \overline{q_i \frac{\partial U}{\partial q_i}}$, δηλαδή τό ἀποτέλεσμα συμπίπτει μέ τήν ἐξίσωσιν (2.74) εἰς κλασσικόν σύστημα. 'Εφ'ὅσον ἔχομεν

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_i p_i \frac{\partial E}{\partial p_i}$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i q_i \frac{\partial E}{\partial q_i}$$

ἡ φυσική σημασία τῆς παραστάσεως Virial προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ $-\frac{\partial E}{\partial q_i}$ παριστᾶ τήν συνιστῶσαν τῆς γενικευμένης δυνάμεως ὡς ἤδη ἀνεφέρθη εἰς τό κεφάλαιον 2.7 ἐξ. (2.82).

'Εάν λάβωμεν ὑπ'ὄψιν τήν περιλαμβάνουσαν τόν χρόνον κυματικήν ἐξίσωσιν Schrödinger βάσει τῆς ἐξ. (5.31) θά ἔχωμεν:

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_i^2} + U\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \qquad (8.39)$$

'Εργαζόμενοι καθ'όμοιον, ὡς προηγουμένως, τρόπον λαμβάνομεν:

$$\int \psi^* \left(\sum_i - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) \psi dq - \frac{1}{2} \int \psi^* \left(\sum_j q_j \frac{\partial U}{\partial q_j} \right) \psi dq =$$

$$= -\frac{1}{2} i\hbar \sum_j \int q_j \left(\psi^* \frac{\partial}{\partial q_j} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial q_j} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) dq \qquad (8.40)$$

'Αλλά γνωρίζομεν ἤδη ὅτι ὁ πρῶτος ὅρος παριστᾶ τήν μέσην τιμήν τῆς κινητικῆς ἐνεργείας $\bar{E}_k$, ὁ δεύτερος τήν μέσην τιμήν τοῦ Virial καί ὁ ὅρος εἰς τήν δεξιάν πλευράν τῆς ἐξισώσεως σχετίζεται μέ τήν μέσην τιμήν $\sum \overline{(q_j p_j)}$ καθ'ὅσον,

$$\frac{d}{dt} \sum_j \overline{(q_j p_j)} \equiv \frac{d}{dt} \sum_j \int \psi^* - \left(i\hbar q_j \frac{\partial}{\partial q_j} \right) \psi dq$$

$$= -i\hbar \sum_j \int q_j \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial q_j} + \psi^* \frac{\partial}{\partial q_j} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right] dq \qquad (8.41)$$

Ἄρα δυνάμεθα νά γράφωμεν τήν ἐξίσωσιν (8.40) συναρτήσει τῶν μέσων τιμῶν

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} \sum_j \overline{\left(q_j \frac{\partial U}{\partial q_j} \right)} + \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \sum_j \overline{(q_j p_j)} \qquad (8.42)$$

Ὁ τελευταῖος ὅρος τῆς ἐξ. (8.42) εἶναι μηδέν εἰς συστήματα εὑρισκόμενα εἰς στάσιμον κατάστασιν. Τό ἀποτέλεσμα εἶναι ἀνάλογον πρός τήν ἐξ. (2.72) διά κλασσικόν σύστημα.

Ἄς λάβωμεν π.χ. τήν πίεσιν τήν ὑπολογισθεῖσαν διά τοῦ θεωρήματος Virial καί τήν πίεσιν τήν ὑπολογιζομένην ἐκ τῆς συναρτήσεως καταμερισμοῦ ἑνός κανονικοῦ συνόλου

$$Q = \sum_j e^{-E_j/kT}$$

Γνωρίζομεν ἤδη ἐκ τῆς στατιστικῆς ὅτι

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{Q} \sum_j e^{-E_j/kT} \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_T \qquad (8.43)$$

'Εφ'ὅσον ἔχομεν ἐξάρτησιν τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν ἐκ τοῦ ὄγκου, πρέπει νά παραγωγήσωμεν τήν ἀνεξάρτητον τοῦ χρόνου ἐξίσωσιν Schrödinger ὡς πρός τόν ὄγκον. Πρός τοῦτο ἐκφράζονται ὅλαι αἱ συντεταγμέναι εἰς μονάδας $V^{1/3}$. Ἔχομεν

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial V}\psi_j+\hat{H}\frac{\partial \psi_j}{\partial V}=\frac{\partial E_j}{\partial V}\psi_j+E_j\frac{\partial \psi_j}{\partial V} \tag{8.44}$$

Διά πολλαπλασιασμοῦ ἐπί ψ_j^* καί ὁλοκληρώσεως ὡς πρός ὅλας τάς συντεταγμένας q εὑρίσκομεν

$$\frac{\partial E_j}{\partial V}=\int \psi_j^*\frac{\partial \hat{H}}{\partial V}\psi_j \partial q+\int \psi_j^*(\hat{H}-E_j)\frac{\partial \psi_j}{\partial V}\,dq \tag{8.45}$$

Ὁ τελευταῖος ὅρος τῆς ἐξισώσεως (8.45) ἀποδεικνύεται ὅτι εἶναι μηδέν. Ὁ πρῶτος ὅρος τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξισώσεως (8.45) κατά τά γνωστά, μᾶς δίδει

$$\overline{\frac{\partial H}{\partial V}}=\int \psi_j^*\frac{\partial \hat{H}}{\partial V}\psi_j dq=\frac{\partial E_j}{\partial V} \tag{8.46}$$

καθ'ὅσον $E=\bar{E}$.

Ὁρίζομεν ἤδη τάς νέας συντεταγμένας $x_j=\bar{x}_j V^{1/3}$.

Εἰς τό νέον σύστημα συντεταγμένων ὁ Χαμιλτώνειος τελεστής $\hat{H}$ δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$\hat{H}=\hat{E}_k+\hat{U}=-\frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{V^{2/3}}\sum_j\frac{1}{m_j}\frac{\partial^2}{\partial \bar{x}_j^2}+U(\bar{x}_1V^{1/3}\ldots\bar{x}_jV^{1/3}) \tag{8.47}$$

ὅπου U ἀναφέρεται εἰς τάς διαμοριακάς δυνάμεις.

Διά παραγωγήσεως τῆς (8.47) ὡς πρός τόν ὄγκον λαμβάνομεν

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial V}=-\frac{2}{3V}\hat{E}_k+\sum_j\frac{\partial U}{\partial x_j}\frac{\partial x_j}{\partial V} \tag{8.48}$$

εἴτε

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial V}=-\frac{2}{3V}\hat{E}_k+\frac{1}{3V}\sum_j x_j\frac{\partial U}{\partial x_j} \tag{8.49}$$

Λαμβάνοντες ὑπ'ὄψιν τήν ἐξίσωσιν (8.46) θά ἔχωμεν:

$$\frac{\partial E_j}{\partial V}=\overline{\frac{\partial H}{\partial V}}=-\frac{2}{3V}\bar{E}_k+\frac{1}{3V}\sum_j\overline{\left(x_j\frac{\partial U}{\partial x_j}\right)} \tag{8.50}$$

Ἀντικαθιστῶντες τήν σχέσιν αὐτήν εἰς τήν ἐξίσωσιν (8.43) εὑρίσκομεν

$$PV = \frac{1}{Q} \sum_j e^{-E_j/kT} \left[\frac{2}{3} \bar{E}_k - \frac{1}{3} \sum_j \overline{\left(x_j \frac{\partial U}{\partial x_j} \right)} \right] \tag{8.51}$$

εἴτε

$$PV = \frac{2}{3} \bar{E}_k - \frac{1}{3} \sum_j \overline{\left(x_j \frac{\partial U}{\partial x_j} \right)} \tag{8.52}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή εἶναι ὁμοία μέ τήν ἐξίσωσιν (2.83) ἡ ὁποία προέκυψεν ἀπό τό θεώρημα Virial καί ἄρα ἡ πίεσις ἡ εὑρισκομένη κινητικῶς εἶναι ἡ ἰδία μέ τήν εὑρισκόμένην ἐκ τοῦ κανονικοῦ συνόλου. Ἡ σημασία τοῦ θεωρήματος Virial εἰς τήν κυματομηχανικήν ἔγκειται εἰς τήν γενικότητα αὐτοῦ καί συνεπῶς εἰς τήν δυνατότητα χρησιμοποιήσεως του εἰς διάφορα συστήματα ὑπό διαφόρους συνθήκας.

Διά σύστημα πολλῶν σωματίων ἡ παράστασις Virial εἶναι

$$\bar{V} \equiv -\frac{1}{2} \sum_i \overline{(r_i F_i)} = \bar{E}_k$$

Ἐάν τό σύστημα εἶναι συντηρητικόν τό θεώρημα Virial δύναται νά γραφῆ συναρτήσει τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας. Ἐάν τό δυναμικόν εἶναι ὁμοιογενής συνάρτησις τῶν συντεταγμένων βαθμοῦ n, ἡ παράστασις Virial γράφεται

$$-\frac{1}{2} \sum_i \overline{(r_i F_i)} = \frac{1}{2} \sum_i \overline{\left(r_i \frac{\partial U}{\partial r_i} \right)} = \frac{1}{2} n\bar{U}$$

ἤτοι

$$\frac{1}{2} n\bar{U} = \bar{E}_k$$

Ὑπάρχουν δύο παραδείγματα δυναμικοῦ τοῦ τύπου αὐτοῦ.

α) Γραμμικός ἁρμονικός ταλαντωτής:

$$U = \frac{1}{2} kx^2, \quad n = 2 \quad \text{καί} \quad \bar{U} = E_k$$

Εἶναι ἡ περίπτωσις κατά τήν ὁποίαν ἡ ἐνέργεια κατανέμεται ἐξ ἴσου μεταξύ κινητικῆς καί δυναμικῆς ἐνεργείας.

β) Ἀλληλεπίδρασις Coulomb:

$$U_c = \frac{e^2}{r}, \quad n = -1 \quad \text{καί} \quad \frac{1}{2} \bar{U}_c = -\bar{E}_k$$

* * * *